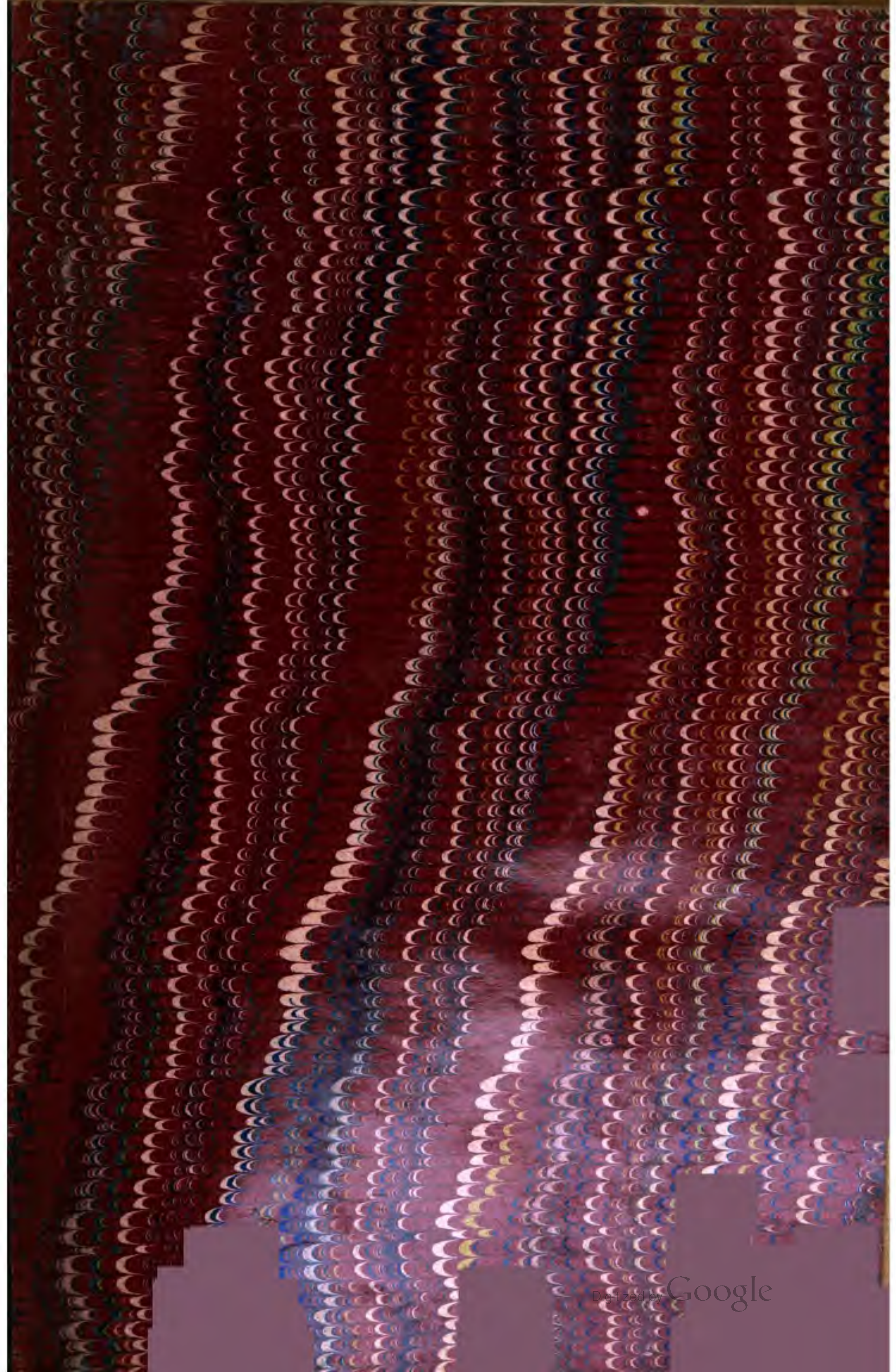



SIGILLVM · VNIVERSITATIS · CALIFORNIENSIS
FIAT LVX
MDCCCLXVIII
EX LIBRIS



x 5. 25. –

Grundzüge

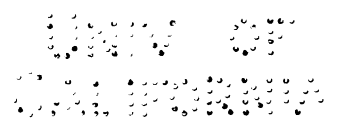
einer

thermodynamischen Theorie

elektrochemischer Kräfte

von

Dr. Alfred H. Bucherer.



Freiberg in Sachsen.
Verlag von Craz & Gerlach (Joh. Stettner).
1897.

Vorwort.

Bei der Verfassung dieses kleinen Werkes war es meine Absicht, die Gesetzmäßigkeiten elektrochemischer Kräfte auf formalem Wege aus den beiden Hauptsätzen der mechanischen Wärmetheorie abzuleiten. Ein solches Unternehmen schien mir aus zwei Gründen nützlich: einmal, weil die Thermodynamik eine zuverlässige Wegweiserin beim weiteren Eindringen in die oft komplizirten Verhältnisse elektrochemischer Vorgänge ist; und dann auch, weil sie uns zur Prüfung der durch andere Methoden erzielten Ergebnisse feste Anhaltspunkte liefert.

Es war recht eigentlich der Mangel an Befriedigung, welchen ich bei einem eingehenden Studium der modernen, hauptsächlich von Arrhenius, Ostwald und Nernst vertretenen Theorien elektrolytischer Lösungen und elektrochemischer Kräfte empfand, welcher mich bewog, die Konsequenzen dieser neueren Anschauungen mit denjenigen der Thermodynamik zu vergleichen. Die modernen Theorien muthen uns nämlich zu, solche werthvolle systematische Zusammenfassungen von Erfahrungsthatsachen, wie sie nur durch vieljährige mühevolle Arbeiten genialer Männer ermöglicht wurden, fallen zu lassen. Niemand, welcher die historische und actuelle Bedeutung der Atomverkettungslehre erkannt hat, welcher die fundamentale Wichtigkeit der Gesetze der chemischen Bindung nach Valenzen, der Anordnung der Atome im Raume versteht, kann sich befriedigt fühlen, wenn der Versuch gemacht wird, die Gültigkeit aller dieser Gesetzmäßigkeiten für gelöste Elektrolyte aufzuheben. Indem solchen molekularen Gebilden, wie die Ionen es sind — man denke nur an NO_3, an SO_4, an OH — eine selbständige Existenz zugesprochen wird, entzieht man sie eben dem Reiche der Chemie. Angesichts einer so schwer ins Gewicht fallenden Hintansetzung des Princips einer einheitlichen Classificirung zusammengehöriger chemischer Erschein-

ungen fragt man sich, was denn die kompensirenden Vortheile sind. Wo liegt der Gewinn an systematischer Ordnung anderweitiger Erfahrungsthatsachen? Liegen diese Vortheile etwa im Gebiete der Physik? Gewiß nicht! Gerade die rein physikalischen Konsequenzen der Dissociationstheorie und der Nernst'schen Theorie sind bedenklich. Von manchen anderen Unzulänglichkeiten abgesehen, ist besonders der Versuch, die Potentialdifferenzen einer Kette als Funktionen des osmotischen Drucks und der von Nernst eingeführten elektrolytischen Lösungstension auszudrücken, als mißlungen zu betrachten. Auf den gründlichen und ausführlichen Nachweis dieses Mißlingens glaubte ich im Interesse der Wissenschaft um so höheres Gewicht legen zu müssen, als Ostwald auf diesen Nernst'schen Vorstellungen ein Lehrgebäude der Elektrochemie zu errichten versucht hat und zwar in dem weitverbreiteten von vielen als maßgebend betrachteten Lehrbuche der Chemischen Energie!

Ich hoffe, man wird die Wiedereinreihung der Elektrolyte in die Kategorie gewöhnlicher chemischer Substanzen unter Vermeidung der Hypothese einer elektrolytischen Dissociation als einen Fortschritt betrachten, indem diejenigen Erscheinungen, denen die Arrhenius'sche Hypothese ihren Ursprung verdankt, nämlich anormale Gefrierpunktserniedrigungen und anormale osmotische Drucke durch die Annahme einer Association der gelösten Substanz mit dem Lösungsmittel eine naturgemäßere Erklärung finden. Manche andern Eigenthümlichkeiten der Elektrolyte werden auf diese Weise verständlich. Man denke nur an die Zuckerinversion durch Säuren. Während die moderne Theorie diese der katalytischen Wirkung der Wasserstoffionen zuschreibt, macht die Associationstheorie die Annahme, daß die mit der gelösten Säure in einem Molekularverband befindlichen Wassermoleküle durch die Art ihrer Atomverkettung besser als freie Wassermoleküle befähigt sind, sich mit anderen Substanzen zu vereinigen. Ein solches aktivirtes Wassermolekül wirkt auf ein Molekül des Rohrzuckers unter Bildung von Dextrose und Lävulose ein.

In rein physikalischem Betracht glaube ich, durch ausgiebige Verwendung der Dampfspannung der Metalle eine, wie mir scheint, mit Unrecht hintangesetzte physikalische Größe für die Elektrochemie nutzbar gemacht zu haben. Um die Wichtigkeit dieser

Größe noch mehr in das richtige Licht zu setzen, habe ich ein Kapitel über Thermoelektrizität hinzugefügt.

Bei einer so ausgedehnten Disciplin, wie die Elektrochemie es ist, erscheint es unmöglich, in einem so engen Rahmen eine vollständige und abschließende Behandlung des Gegenstandes zu bieten. Das kleine Werk beansprucht auch nur die Grundzüge einer Thermodynamik elektrochemischer Kräfte zu geben; ja, manche Probleme konnten nur andeutungsweise behandelt werden. Doch glaube ich, die in Frage kommenden Grundprincipien mit hinreichender Klarheit dargestellt zu haben, um den Leser zu befähigen, die bei einem gegebenen Falle vorliegenden Energieverhältnisse zu überblicken und auch die nöthigen Berechnungen auszuführen.

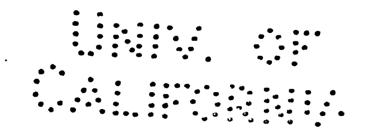
Möge dieses kleine Werk zu tiefer gehenden thermodynamischen Studien elektrochemischer Kräfte anregen und uns so der Lösung des hundertjährigen Problems der Volta'schen Kette etwas näher bringen.

Tübingen, den 18. December 1896.

Der Verfasser.

Inhaltsübersicht.

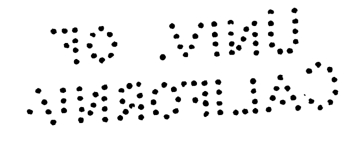
Vorwort.



Erstes Kapitel.

Die beiden Hauptsätze der Thermodynamik.

Es kann als das Ziel des Naturerkennens hingestellt werden, Gruppen von zusammengehörigen Erscheinungen durch zweckmäßig angestellte Beobachtungen so zu erforschen, daß die Regelmäßigkeiten, welche bei diesen Erscheinungen auftreten, als denknothwendig erkannt werden. Das uns innewohnende Bedürfniß, die Natur zu unserem geistigen Eigenthum zu machen, ist identisch mit dem Streben, die Naturnothwendigkeit der Erscheinungen als Denknothwendigkeiten zu empfinden. Die Logik unseres Geistes ist bedingt durch die Logik in der Natur. Jenes Bedürfniß erfordert zu seiner Befriedigung zwei Schritte: Zunächst ist durch Versuche im weitesten Umfange festzustellen, wie die Erscheinungen stattfinden, und dann, warum sie so stattfinden müssen. Daß wir den zweiten Theil des Problems nur selten lösen können, hindert nicht, daß derselbe der vornehmere Theil der Forschung ist. Ist die Lösung aber erfolgt, so ist ein Gesetz von seiner Stufe als empirische Regel zu der höheren als formales Princip erhoben worden. Das Gesetz von der Konstanz der Materie, welches zuerst durch Lavoisier experimentelle Begründung erfuhr, hat allmählich seinen Charakter als experimentelles Gesetz verloren, um zu einem formalen Princip erhoben zu werden. Die Erschaffung eines Stoffes aus nichts, oder die Verwandlung eines Stoffes in nichts, ist uns undenkbar geworden. Wenn wir betonen, daß eine solche Erhebung



zu einem formalen Princip nur durch die Ansammlung einer überwältigenden Anzahl von Erfahrungen möglich ist, wird man nicht den Tadel eines Rückfalls in metaphysische Spekulationen erheben können. Die Erkenntniß der Nothwendigkeit eines Gesetzes ist von großem heuristischen Werthe. Ein solches Gesetz ist wie ein Fels, auf dem wir mit Sicherheit neue Wahrheiten aufbauen können. Die Unermeßlichkeit der Natur, die unendliche Mannigfaltigkeit ihrer Erscheinungen mahnen gebieterisch, bei der Erweiterung unseres Naturerkennens ökonomisch zu verfahren. Eine einmal gewonnene Wahrheit ist der werthvollste Schlüssel zum weiteren Eindringen in den geheimnißvollen Tempel der Natur. Unrichtig wäre es und mit dem Geiste wissenschaftlicher Methodik unvereinbar, wollten wir uns zu zeitraubenden Versuchen wenden, um solche Gesetzmäßigkeiten zu finden, welche als logische Consequenzen aus einem bekannten, durch die Erfahrung wohlbegründeten Princip fließen, oder wenn wir gar zur Erklärung dieser Gesetzmäßigkeiten eine Anzahl von sogenannten mechanistischen Hypothesen, welche ja unstreitig bei der Forschung in allen anderen Fällen unentbehrlich sind, heranziehen wollten Ein derartiges ursprünglich in der Erfahrung wurzelndes Princip von der tiefgehendsten, umfassendsten Bedeutung, ein Princip, welches für die Entwicklung der Wissenschaft in der zweiten Hälfte unseres Jahrhunderts maßgebend gewesen ist, ist das Gesetz von der Erhaltung der Energie. Heinrich Hertz bemerkt in der Einleitung zu seinem Werke „Die Principien der Mechanik“: „Jetzt gegen Ende des Jahrhunderts hat die Physik einer anderen Denkweise ihre Vorliebe zugewandt. Beeinflußt von dem überwältigenden Eindrucke, welchen die Auffindung des Princips von der Erhaltung der Energie ihr gemacht hat,

liebt sie es, die in ihr Gebiet fallenden Erscheinungen als Umsetzungen der Energie in neue Formen zu behandeln und die Rückführung der Erscheinungen auf die Gesetze der Energieverwandlung als ihr letztes Ziel zu betrachten."

Das Gesetz von der Erhaltung der Energie wurde zuerst von Robert Mayer im Jahre 1842 in seiner ganzen Bedeutung erkannt und klar und deutlich ausgesprochen. Seine Gültigkeit in beschränkten Gebieten der Physik war bereits von Galileo, Stevinus, den Bernoullis und Newton erkannt worden. Ferner hatten Carnot, Séguin, Colding und Joule die Aequivalenz von Wärme und mechanischer Arbeit begriffen und versucht, eine numerische Beziehung zwischen diesen Energiearten theils durch Rechnung, theils durch das Experiment festzustellen. Von Helmholtz hatte, ohne von der Arbeit Mayers zu wissen, im Jahre 1847 eine vorwiegend mathematische Untersuchung der Frage unternommen und die Energieänderungen sämmtlicher bekannten Naturkräfte in den Bereich seiner Betrachtungen gezogen.

Das Gesetz von der Konstanz der Energie besagt, daß bei allen Vorgängen in der Natur die Energie weder zunimmt noch abnimmt. Verwandeln wir die mechanische Energie der Bewegung in Wärme, so ist der Betrag der letzteren genau das Aequivalent der verschwundenen mechanischen Energie. Betreiben wir durch ein sinkendes Gewicht eine Dynamomaschine, so ist die erzeugte elektrische Energie gleich der verlorenen Gravitationsenergie minus der durch Reibung erzeugten Wärme. Ganz allgemein ist die algebraische Summe sämmtlicher bei einem Vorgange stattfindenden Energieänderungen gleich null. Die Energie ist mit einem Stück plastischen Thones vergleichbar, aus dem die gestaltende Hand des Künstlers mannigfaltige Gebilde nach einander erschafft. Der Thon

ändert seine Quantität nicht, wohl aber die Form. Insofern könnte man die Physik als die Lehre von den Formänderungen der Energie bezeichnen.

Die Erfahrung lehrt nun Folgendes: Jede Formänderung wird dadurch gekennzeichnet, daß die sich ändernde d. h. abnehmende Energieform an Intensität abnimmt, während die neue auftretende Energieart auf eine gewisse Höhe der Intensität gehoben wird. Wie E. Mach zuerst gezeigt und Helm seitdem ausführlicher dargelegt hat, kann man jede Energieform in zwei Faktoren zerlegen, von welchen der eine die Kapazität und der andere die Intensität bezeichnet. Die Intensität ist derjenige Faktor, welcher das Maß der Umwandelbarkeit oder die Tension des Umwandlungsbestrebens repräsentirt. Wir nehmen als Nullwerth dieser Intensität demgemäß ein willkürliches Niveau an, unter welches gemäß den Verhältnissen des betrachteten, sich ändernden Gebildes der Werth der Intensität nicht sinken kann. Ein Beispiel wird dies erläutern. Befindet sich die Masse G in einer Höhe H über dem tiefsten Punkte P eines bestimmten Terrains, so beträgt die verfügbare Energie dieser Configuration $G \gamma H$, wo γ die innerhalb der Höhe H als konstant angenommene Gravitationskonstante ist. Da bei jeder Energieveränderung die Intensität sich nothwendig ändert, so legen wir dem sich nicht ändernden Faktor, und dies ist in vorliegendem Falle die Masse — der Koëffizient der Gravitation ist thatsächlich eine Veränderliche, wenn derselbe auch in vielen Fällen als eine Konstante behandelt werden kann — den Charakter eines Kapazitätsfaktors bei; demgemäß ist γH der Intensitätsfaktor. Da γ als konstant angenommen ist, so hängt die Umwandelbarkeit der Energie von H ab. Offenbar giebt es noch tiefer liegende Punkte als P und die potentielle Energie des Gewichtes ist bezogen auf die

tiefer liegenden Punkte größer als $G \gamma H$; aber für die Zwecke der Untersuchung kann nur dasjenige Niveau in Betracht kommen, welches bei jedem einzelnen Fall verwerthbar ist. Es sollte übrigens besonders betont werden, daß die Eintheilung der Energie in zwei Faktoren nur ein analytisches Hilfsmittel ist, wie denn in manchen Fällen eine solche Eintheilung in verschiedener, willkürlich gewählter Art gemacht werden kann, sofern nur die Bedingung eingehalten wird, daß bei einer Energieänderung einer Abnahme der betreffenden Energieart eine Abnahme der Intensität derselben entspricht. In dem erwähnten Beispiel hätten wir mit demselben Recht das Produkt aus Masse und Gravitationskonstante als Kapazitätsfaktor und die Höhe als Intensitätsfaktor bezeichnen können. — Es ist einleuchtend, daß wir in Bezug auf eine gegebene Energieänderung alles wissen, wenn wir erstlich die gesetzmäßigen Beziehungen zwischen Kapazitäts- und Intensitäts-Faktoren der beiden in Betracht kommenden Energiearten kennen und wenn wir ferner ausfindig machen können, innerhalb welcher Grenzen, in Uebereinstimmung mit der Beschaffenheit des zu untersuchenden Gebildes, die Intensität der abnehmenden Energieart verringert bezw. die der anderen Energieart vermehrt wird.

Bei einer besonderen Energieart, nämlich bei der Wärme, stoßen wir nun auf zweierlei Schwierigkeiten. Zunächst ist nicht ohne weiteres erkennbar, welches die bestimmenden Faktoren der Wärme sind. Ferner entsteht, selbst wenn wir die Faktoren bestimmt haben, dadurch eine Schwierigkeit, daß die Wärme eine Verringerung ihres Intensitätsfaktors, als welchen wir später die Temperatur kennen lernen werden, erleiden kann, ohne daß eine entsprechende Umwandlung in eine andere Energieform einzutreten brauchte. Natürlich kann letzteres nur

stattfinden, wenn gleichzeitig der Kapazitätsfaktor an Größe zunimmt, denn nur dadurch kann dem Gesetz der Konstanz der Energie genügt werden.

Es kann z. B. zwischen zwei verschieden temperirten Körpern ein Temperaturausgleich stattfinden, ohne daß das Auftreten einer neuen Energieart wahrnehmbar wäre. Diese Eigenthümlichkeit der Wärme muß in Rechnung gezogen werden bei allen Energieänderungen, bei welchen in Bezug auf die Wärme irgend eine Aenderung stattfindet. Denn während wir bei allen anderen Umwandlungen nur die Abnahme der einen Energieart zu konstatiren brauchen, um die Zunahme der zweiten zu kennen, müssen wir bei der Verwandlung der Wärme in eine andere Form zunächst ausfindig machen, ob nicht ein Theil der Wärme, und ein wie großer Theil, einen Fall der Intensität erlitten hat, ohne eine entsprechende Umwandlung erfahren zu haben.

Der zweite Hauptsatz enthält die Gesetzmäßigkeiten, welchen die Energieänderungen in Folge des erwähnten eigenthümlichen Verhaltens der Wärme als Energieart unterliegen.

Um seinen Inhalt verstehen zu können, müssen wir zunächst die Faktoren der Wärmeenergie bestimmen. Zu diesem Zwecke wird es genügen, eine Verwandlung der Wärme in eine beliebige andere Form, zu untersuchen, und zwar muß die Verwandlung so beschaffen sein, daß dabei kein Theil auf ein tieferes Niveau sinkt, ohne eine entsprechende Umwandlung erfahren zu haben. Dies muß dem Gesetz von der Erhaltung der Energie gemäß dann eintreten, wenn der Vorgang wieder vollständig rückgängig gemacht werden kann, d. h. wenn der aus Wärme gewonnene Betrag der anderen Energieart wieder in genau denselben Betrag der Wärmeenergie zurückgewandelt werden kann, also das System nach dieser Rückwandlung

in jeder Beziehung seinen früheren Zustand erreicht hat. Ein solcher *umkehrbarer* Vorgang wurde zuerst von Sadi Carnot ersonnen. Clausius verlieh dann dem Carnot'schen Kreisprozeß eine vollendetere Form.

Indem wir den Gedankengang in etwas modifizirter Form wiedergeben, setzen wir die Kenntniß der Gasgesetze voraus.

Es sei ein Grammmolekül eines vollkommenen Gases, dessen Volum V_1 beträgt, mit einem als Wärmereservoir dienenden Körper K_1 in Verbindung gesetzt, welcher die Temperatur T_1 habe. Das Gas dehne sich unter Arbeitsleistung bis zum Volum V_2 aus. Die Temperatur bleibt hierbei konstant gleich T_1. Dann ist die Arbeitsleistung des Gases gemäß den Gasgesetzen

$$W_1 = RT_1 \log_e \frac{v_2}{v_1}. \tag{1}$$

Ein gleicher Betrag von Wärme Q_1 wird dem Körper K_1 entnommen, sodaß

$$Q_1 = W_1 = RT_1 \log \frac{v_2}{v_1}. \tag{1a}$$

Nachdem das Volum V_2 erreicht ist, denken wir uns das Gas vom Körper K_1 entfernt und lassen dasselbe nun ohne Wärmezufuhr d. h. adiabatisch sich bis zum Volum V_3 bei der Temperatur T_2 unter Arbeitsleistung weiter ausdehnen. Eine solche adiabatische Ausdehnung erfolgt nach der Gleichung:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_2}{v_3}\right)^{K-1} \tag{2}$$

wo K das Verhältniß der spezifischen Wärme bei konstantem Druck und konstanter Temperatur bedeutet. Die bei der Ausdehnung zwischen V_2 und V_3 geleistete Arbeit beträgt:

(3) $$W_2 = \frac{RT_1}{K-1}\left[1 - \left(\frac{v_2}{v_3}\right)^{K-1}\right]$$

Nachdem das Volum V_3 erreicht ist, wird das Gas mit einem zweiten Körper K_2 in Berührung gebracht, welcher die Temperatur T_2 hat. Bei dieser konstanten Temperatur komprimire man das Gas bis zum Volum V_4 wobei die Arbeit W_3 am Gase geleistet und die äquivalente Wärmemenge Q_2 an K_2 abgegeben wird, sodaß wir gemäß den Gasgesetzen setzen können:

(4) $$W_3 = Q_2 = RT_2 \log \frac{v_3}{v_4}.$$

Zum Schluß entfernen wir das Gas von K_2 und komprimiren dasselbe, ohne daß nach außen Wärme abgegeben wird, also adiabatisch bis zum Volum V_1, dem Anfangsvolum. Das Volum V_4 war so gewählt, daß bei der adiabatischen Komprimirung bis V_1, mit dem Anfangsvolum auch die Anfangstemperatur T_1 wieder erreicht wurde. Die letzte Komprimirung geschah nach der Gleichung:

(5) $$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{v_4}{v_1}\right)^{K-1}$$

und es wurde die Arbeit geleistet

(6) $$W_4 = \frac{RT_1}{K-1}\left[1 - \left(\frac{v_1}{v_4}\right)^{K-1}\right]$$

Da das Gas seinen früheren Zustand wieder erreicht hat, so sind die bleibenden Aenderungen folgende: Dem Körper K_1 ist bei der höheren Temperatur T_1 die Wärmemenge Q_1 entzogen worden. Dem Körper K_2 ist die Wärmemenge Q_2 bei der tieferen Temperatur Q_2 mitgetheilt worden.

Ferner hat das Gas im Ganzen bei seiner Ausdehnung die Arbeit $W_1 + W_2$ geleistet, während an demselben

bei seiner Komprimirung im ganzen die Arbeit $W_3 + W_4$ geleistet wurde. Nun ist aber gemäß den Gleichungen (2) und (5)

$$\frac{v_4}{v_1} = \frac{v_3}{v_2} \text{ oder } \frac{v_3}{v_4} = \frac{v_2}{v_1}$$

daher ist W_2 gleich W_4 und das Resultat des Kreisprozesses ist dahin zusammen zu fassen, daß die Wärmemenge Q_1 bei T_1 absorbirt, während Q_2 bei T_2 abgegeben wurde, und daß die Arbeit W_1 **vom** Gase geleistet und W_3 **an** dem Gase geleistet wurde.

$$Q_1 : Q_2 = RT_1 \log_e \frac{v_2}{v_1} : RT_2 \log \frac{v_3}{v_4}$$

und da
$$\frac{v_3}{v_4} = \frac{v_2}{v_1}$$

so muß sein:

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}. \tag{7}$$

Eine Betrachtung des Kreisprozesses macht es ohne weiteres einleuchtend, daß, wenn wir die einzelnen Operationen desselben in umgekehrter Reihenfolge stattfinden lassen, dann das System seinen Anfangszustand erreicht haben wird. Das heißt, die beim ersten Kreisprozeß dem Reservoir K_1 entnommene Wärme Q_1 wird an K_1 zurückgegeben; K_2 giebt an das Gas die Wärmemenge Q_2 zurück. Die **vom** Gas geleistete Arbeit W_1 wird dem Gase zurückerstattet und die **am** Gase geleistete Arbeit W_3 wird vom Gase zurückgegeben. Der Kreisprozeß, den wir der Betrachtung unterzogen haben, ist also ein umkehrbarer Vorgang und Gleichung (7) enthält die Bedingung, welche zu erfüllen ist, damit Wärme eine umkehrbare Verwandlung in eine andere Energieform erleide. Bezeichnen wir abgegebene Wärmemengen als negativ aufgenommene, so nimmt (7) die Form an

(8) $$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = O.$$

Bei dem von uns untersuchten Kreisprozesse war die Annahme gemacht, daß die gesammte von dem Gase aufgenommene Wärme bei einer Temperatur und die negativ aufgenommenene d. h. abgegebene bei einer einzigen anderen Temperatur abgegeben wurde; es läßt sich aber leicht zeigen, daß die Gleichung (8) auch für den allgemeineren Fall anwendbar sein wird, daß bei beliebig vielen Temperaturen bei einem Kreisprozeß Wärmemengen aufgenommen bezw. abgegeben werden, und dann müssen diese einzelnen Wärmemengen, jede einzelne dividirt durch die absolute Temperatur, bei welcher jede Wärmemenge übergeht, zur Summe null geben; so daß die Gleichung besteht:

(9) $$\Sigma \frac{Q}{T} = O.$$

Aendert sich die Temperatur kontinuirlich, so ist zu setzen für jeden umkehrbaren Kreisprozeß:

(10) $$\int \frac{dQ}{T} = O.$$

An dieser Stelle ist es nöthig, darauf hinzuweisen, daß unter den einzelnen Quantitäten dQ diejenigen gemeint sind, die von dem betrachteten sich ändernden Körper aufgenommen und abgegeben werden, in vorliegender Untersuchung also vom Gase. Man könnte mit demselben Rechte unter den Wärmemengen diejenigen verstehen, die von K_1 und K_2 abgegeben und aufgenommen werden. In dem Falle sind aber diejenigen Arbeiten zu berücksichtigen, welche nicht von den Energieänderungen des Gases, sondern von den Energieänderungen desjenigen Körpers oder Systems repräsentirt werden, welche in Folge

der Ausdehnung des Gases eine Aenderung erleiden. Diese werden sich nur durch das Vorzeichen unterscheiden. Von diesem Gesichtspunkt aus wäre das Resultat des Kreisprozesses in folgender Weise zu beschreiben: Vom Reservoir K_1 wurde die Wärmemenge Q_1 bei der Temperatur T_1 abgegeben und gleichzeitig nahm die potentielle Energie eines Gewichtes — wir denken uns in Folge der Ausdehnung des Gases von V_1 bis V_2 durch einen Mechanismus ein Gewicht gehoben — um W_1 zu. Ferner wurde vom Reservoir K_2 die Wärmemenge Q_2 aufgenommen und dabei gleichzeitig die potentielle Energie des Gewichtes um W_3 verringert. — Die Gleichung (10) gilt für einen Kreisprozeß. Das sich ändernde Gas befindet sich am Ende des Kreisprozesses wieder in demselben Zustand als am Anfang. Befindet sich ein Gas im Zustande A und es geht unter Arbeitsleistung bei konstanter Temperatur in den Zustand B über, so ist ein bestimmter Betrag von Wärme absorbirt worden, etwa $d\,Q_1$. Führen wir das Gas auf beliebigem umkehrbaren Wege in seinen früheren Zustand A zurück, so muß sein:

$$\int_A^B \frac{d\,Q}{T} + \int_B^A \frac{d\,Q}{T} = 0.$$

Das Integral $\int \frac{d\,Q}{T}$ kann also nur von dem jeweiligen Zustande des Gases abhängen, nicht von dem umkehrbaren Wege, auf dem es den Zustand erreicht hat. Daher muß $\frac{d\,Q}{T}$ das vollkommene Differential einer gewissen Funktion Φ des Körpers sein.

Also:

$$\frac{d\,Q}{T} = d\,\Phi \tag{11}$$

oder

(12) $$\int \frac{dQ}{T} = \Phi.$$

Die Funktion Φ ist von Clausius die Entropie genannt worden. Gleichung (1a) kann daher in die Worte gefaßt werden: Bei jedem umkekrbaren Kreisprozeß bleibt die Entropie konstant.

Dieser Satz läßt sich in eine Form bringen, welche für die Untersuchung umkekrbarer Vorgänge von besonderer Wichtigkeit ist. Die Konstanz der Entropie ist nämlich nicht allein gültig für einen Kreisprozeß, durch welchen der sich ändernde Körper in seinen Anfangszustand zurückgebracht wird, sondern für einen beliebigen Vorgang, durch welchen der Körper umkehrbar aus einem Zustand A in einen Zustand B geführt wird: vorausgesetzt, daß wir das Integral $\int \frac{dQ}{T}$ auf die Wärmeänderungen eines Systems beziehen, welches alle Körper einschließt, welche bei dem betrachteten Vorgang eine Aenderung erleiden. Leistet also ein vollkommenes Gas Arbeit, indem es sich in Berührung mit K_1 bei der Temperatur T_1 vom Volumen V_1 bis zum Volumen V_2 ausdehnt, so wird nicht nur dem Gase Wärme ertheilt, sondern auch gleichzeitig solche dem Körper K_1 entzogen. Die Aenderung der Entropie des Gases ist gleich der bei der umkehrbaren Ausdehnung absorbirten Wärme Q_1 dividirt durch die absolute Temperatur T_1, und da dieselbe Wärmemenge Q_1 bei $T_1{}^0$ von K_1 abgegeben wurde, so ist die Gesammtentropie des Systems, welch' letzteres den Körper K_1 einschließt, konstant geblieben. Hätte sich das Gas in Berührung mit K_1 ohne Arbeitsleistung ausgedehnt, so wäre die Entropieänderung des Gases, welche

ja nur vom Anfangszustand und Endzustand abhängt, dieselbe gewesen, d. h.

$$(13) \qquad \int_{v_1 T_1}^{v_2 T_1} d\,\Phi = \frac{Q_1}{T_1} = R \log_e \frac{v_2}{v_1}$$

aber die Entropie des Körpers K_1 wäre unverändert geblieben, weil eben ein ohne Arbeitsleistung sich ausdehnendes vollkommenes Gas keine Wärme absorbirt. Demgemäß wäre in diesem Falle eine Zunahme der Entropie des Gases erfolgt, ohne daß eine gleichwerthige Abnahme der Entropie eines anderen Theiles des Systems erfolgt wäre. Dann kann aber

$$\int \frac{d\,Q}{T}$$

nicht gleich O sein.

Man erkennt hieraus, daß die Bedingung für die Umkehrbarkeit eines Vorgangs die Konstanz der Gesammtentropie ist. Umkehrbare Vorgänge sind solche, denen eine reale Existenz abgesprochen werden muß. Es ist einleuchtend, daß bei allen Vorgängen, bei welchen Wärme frei wird, auch ein Theil durch Strahlung und Leitung verloren geht, ohne daß ein Arbeitsäquivalent dafür verwerthbar würde. Die bei der Ausführung des Kreisprozesses gemachte Annahme, daß während der ersten isothermen Ausdehnung des Gases von V_1 bis V_2 die Wärmemenge Q_1 bei der Temperatur T_1 dem Körper K_1 entnommen werde, ist bereits nicht realisirbar, denn die Wärme kann nicht durch Leitung so schnell aus dem Körper K_1 in das sich ausdehnende Gas eintreten, wie dieses Wärme absorbirt, und das Gas wird demgemäß während der Ausdehnung eine etwas tiefere Temperatur haben als T_1, etwa $T_1{}^1$, und die Folge wird sein, daß die

Entropie des Gases, indem dasselbe nur vom Anfangs- und Endzustand abhängt, wiederum um den Betrag:

$$\int_{v_1 T_1}^{v_2 T_1} d\,\Phi = R \log_e \frac{v_2}{v_1}$$

zugenommen hat; daß aber die Entropie des Körpers K_1 um:

$$\frac{Q}{T} = \frac{R T_1'}{T_1} \log_e \frac{v_2}{v_1}$$

abgenommen hat; das heißt die Gesammtentropie hat zugenommen.

Bei allen Naturvorgängen nimmt die Entropie zu. Wir setzen daher für alle wirklichen Vorgänge:

$$\frac{d\,Q}{T} < d\,\Phi. \tag{14}$$

Ein anderes Ergebniß ist folgendes: Indem das Gas während seiner Ausdehnung eine tiefere Temperatur als T_1 hatte, ist auch die Arbeit, welche es geleistet hat, geringer geworden, nämlich:

$$W_1' = R\,T_1' \log_e \frac{v_2}{v_1} \text{ anstatt } R\,T_1 \log_e \frac{v_2}{v_1}$$

und wir müssen schließen, daß nur bei umkehrbaren Vorgängen eine maximale Arbeit erzielt werden kann. Die beim Kreisprozeß gewonnene Arbeit Q ist: $Q_1 - Q_2$, oder gemäß Gleichung (7) $Q = Q_1 \frac{T_1 - T_2}{T_1}$.

Zweites Kapitel.

Anwendungen der beiden Hauptsätze.

Man findet in den Arbeiten derjenigen Physiker, welche sich mit dem Studium der Thermodynamik beschäftigt haben, etwas abweichende Ansichten über den eigentlichen Kern des zweiten Hauptsatzes. Der Satz, daß die Wärme nicht von selbst, d. h. nicht ohne Kompensation von einem kälteren auf einen wärmeren Körper übergehe, also keine Erhöhung ihrer Intensität erleiden könne, ohne daß eine andere Energieart an Betrag abnehme, ist der Ausdruck einer Wahrheit, deren Gültigkeit wir bei sämmtlichen Energiearten konstatiren können und kann deshalb nicht wohl den Inhalt eines Hauptsatzes der Wärmetheorie bilden. Die Untersuchung der gesetzmäßigen Beziehungen zwischen Temperatur, Entropie, Wärmekapazität und Wärmeenergie müssen wir mutatis mutandis auch bei anderen Energiearten unternehmen. Es kann logischer Weise als wesentlicher Inhalt eines Hauptsatzes nur eine Wahrheit angesehen werden, welche sich auf eine die Wärme als Energieart auszeichnende Eigenthümlichkeit bezieht und das ist der Ausdruck der Thatsache, daß bei allen wirklichen Vorgängen die Entropie zunimmt. Der Inhalt des zweiten Hauptsatzes bezieht sich also auf irreversible Vorgänge. Die Eigenthümlichkeiten irreversibler Vorgänge sind nur in geringem Maße Gegenstand der Forschung gewesen, trotzdem sie ein ganz

besonderes Interesse beanspruchen. Wir können auf diesen Gegenstand nur in beschränktem Maße eingehen.

Als Inhalt des ersten Hauptsatzes haben wir die Thatsache bezeichnet, daß die algebraische Summe sämmtlicher Energieänderungen gleich null ist. Da nun die Energie der Welt konstant ist, so muß sie in jedem Augenblicke konstant sein, es muß daher — wir sprechen einstweilen von umkehrbaren Prozessen — in jedem Augenblicke jeder elementaren Aenderung der abnehmenden Energieart eine gleichwerthige entgegengesetzte Aenderung der anderen Energieform entsprechen, eine Wahrheit, die wir in der Weise formuliren können, daß wir sagen: In jedem Augenblicke ist jede Energieform des Systems mit jeder Anderen im Gleichgewicht. Duhem[1]) hat zuerst auf die Analogie dieses Princips mit dem rein mechanischen Princip der virtuellen Arbeitsleistungen hingewiesen. Später hat Ostwald dieses Princip in seinem Werke über „Chemische Energie" wenn auch, wie Boltzmann[2]) gezeigt hat, mit zweifelhaftem Erfolge anzuwenden gesucht. Untersuchen wir nun, ob sich dieses Princip auf nicht umkehrbare Vorgänge anwenden läßt, so gelangen wir bald zum Schluß, daß die Eigenheit der irreversiblen Vorgänge grade darin besteht, daß in jedem Augenblicke einer elementaren Abnahme der einen Energieart nicht eine eben so große Zunahme einer anderen frei verwandelbaren entspricht. Wir hatten bereits bei der Besprechung des Carnot-Clausius'schen Kreisprozesses erwähnt, daß eine Nichtumkehrbarkeit, und in Folge dessen eine Zunahme der Gesammtentropie, eintreten müsse, wenn die Wärme des Wärmereservoirs nicht so schnell in das sich aus-

[1]) P. Duhem, De l'aimantation par infl. Paris p. 12—13.
[2]) L. Boltzmann, Wied. Ann. 1896 p.

dehnende Gas übertreten könne, als dieses Wärme absorbirt. Dies ist aber nur ein Ausdruck der Thatsache, daß bei dem betreffenden Vorgang die Wärmeenergie sich mit der anderen Energieart, sei es nun mechanische, sei es die Energie der Schwere, nicht in kontinuirlichem Gleichgewicht befindet. Fände die Wärmeleitung mit unendlicher Geschwindigkeit statt, so könnte Wärmeaufnahme und Wärmeabgabe bei derselben Temperatur stattfinden und die Entropie des Systems bliebe konstant. Die Zunahme der Entropie ist also in diesem Falle eine Funktion der Geschwindigkeit. Auch bei Vorgängen, welche in Folge von Reibungswiderständen irrevessibel sind, erkennt man leicht, daß der Betrag der durch die Reibung verlorenen Arbeitswerthe, also auch die dadurch bedingte Zunahme der Entropie, von der Geschwindigkeit abhängt. Die durch Reibung erzeugte Wärme ist nämlich proportional der ersten oder zweiten Potenz der Geschwindigkeit. Fände der Vorgang in unendlicher Zeit statt, so müßte die Entropiezunahme gleich null werden und der Vorgang wäre umkehrbar.

Drittes Kapitel.

Die Formulirung der Hauptsätze.

Ueberblickt man die reiche Saat neu entdeckter Beziehungen, welche durch die Anwendung energetischer Principien gezeitigt worden ist, so drängt sich gleich die Beobachtung auf, daß sich diese Anwendung fast ausschließlich auf eine besondere Klasse von Vorgängen, nämlich auf umkehrbare, beschränkt. Die Eigenthümlichkeit der Wärmeenergie, eine Verminderung ihres Potentials erleiden zu können, ohne eine Umwandlung in eine andere Energieform zu erfahren, wird also nicht berücksichtigt. Es beschränkt sich daher die Anwendung der Thermodynamik fast ausschließlich auf eine Anwendung des ersten Hauptsatzes, und der zweite Hauptsatz wird nur insofern berücksichtigt, als er ein allgemeines Kriterium für die Möglichkeit der Vorgänge liefert. Die analytischen Formen, in welche der erste Hauptsatz von verschiedenen Forschern gekleidet worden ist, sind mannigfaltig; und obwohl alle diese Formen zu denselben Resultaten führen, so ist doch einerseits die Art der mathematischen Behandlung thermodynamischer Probleme von der gewählten Form abhängig, andererseits läßt der Gesichtspunkt, welcher in den einzelnen Formen zum Ausdruck gebracht wird, einen Unterschied der Auffassung erkennen. Wir haben uns bemüht, in der folgenden Entwickelung möglichst dem Bedürfniß nach Einfachheit und Klarheit Rechnung zu tragen.

Führen wir einem beliebigen Körper, etwa einer bestimmten Menge eines Gases, eine elementare Wärmemenge dQ zu, so wird die innere Energie U des Körpers um einen gewissen Betrag dU zunehmen, und wenn es die Configuration des Systems gestattet, so wird es eine kleine äußere Arbeit verrichten können, welche den Betrag dW haben möge. Nach dem ersten Hauptsatze müßte dann sein:

$$dQ = dU + dW. \tag{15}$$

Ist der Körper ein Gas, auf welchem ein gleichförmiger Druck p lastet, so wird das Volum um dv zunehmen und dW wird den Werth $p\,dv$ annehmen und es müßte die Gleichung bestehen:

$$dQ = dU + p\,dv. \tag{16}$$

Für einen umkehrbaren Vorgang ist nun:

$$dQ = T\,d\varphi.$$

Wo φ die Entropie des Gases bezeichnet, daher:

$$T\,d\varphi = dU + p\,dv \tag{17}$$

oder:

$$d(U - T\varphi) = -\varphi\,dT - p\,dv \tag{18}$$

oder:

$$d(U - T\varphi + pv) = v\,dp - \varphi\,dT \tag{19}$$

oder:

$$d(U + pv) = T\,d\varphi + v\,dp. \tag{20}$$

Wir setzen für

$$U - T\varphi = F$$
$$U - T\varphi + pv = \Phi$$
$$U + pv = \Phi'.$$

Unter diesen Funktionen ist F die wichtigste; sie wird das thermodynamische Potential bei konstanter Temperatur genannt, weil, wie ein Blick auf Gleichung (18) zeigt, die Abnahme von F bei konstanter Temperatur das Maß der von dem System geleisteten Arbeit ist. Bei

Systemen nämlich, welche ein Potential zulassen, ist die äußere Arbeit gleich der Abnahme des Potentials dieses Systems. Die Funktion F wurde von Helmholtz als freie Energie des Systems bezeichnet. Der Grund hierfür erhellt aus folgender Ueberlegung. Nach Gleichung (18) ist:

$$\frac{\delta F}{\delta T} = -\varphi.$$

Dieser Werth wird in den Werth für F eingesetzt und dann ist:

$$U - F = -T \cdot \frac{\delta F}{\delta T}. \tag{21}$$

Da U die gesammte innere Energie des Systems und andererseits, wie erwähnt, F die Gesammtheit der hiervon in Arbeit verwandelbaren Energie ist, so bleibt für den nicht verwandelbaren Theil von U übrig:

$$-T \cdot \frac{\delta F}{\delta T}$$

und dieser Theil wird sachgemäß als die gebundene Energie des Systems bezeichnet, und demgemäß F, die freie, d. h. frei verwandelbare Energie des Systems. Helmholtz hat die Funktion F zur Berechnung mannigfaltiger Energie-Aenderungen verwandt. Die Funktion

$$\Phi = U - T\varphi + pv$$

hat P. Duhem[1]) zu verwerthen gesucht. Aber die Ueberlegungen, welche er zum Ansatze seiner Fundamentalgleichungen anstellt, entspringen einer irrthümlichen Auffassung von Theoremen, welche Clausius[2]) zur Formulirung der Gesetzmäßigkeiten irreversibler Vorgänge aufgestellt hat. Wegen der weiten Verbreitung des

[1]) P. Duhem. Le potential thermodynamique, Paris 1885.

[2]) R. Clausius. Mechanische Wärmetheorie I, pg. 220—230. 1887.

Duhem'schen Werkes wird es nützlich sein, den Irrthum seiner Ableitungen klar darzulegen.

Für eine nicht umkehrbare Aenderung eines Arbeit leistenden Körpers hatten wir die Ungleichung gefunden:

$$\frac{dQ}{T} < d\varphi \tag{14}$$

oder

$$Q - T\,d\varphi < O.$$

Rufen wir uns ins Gedächtniß zurück, welche Bedeutung diese Gleichung hat. Dehnt ein Gas bei konstanter Temperatur T sich von v_1 bis v_2 aus, so ändert sich seine Entropie um $R \log_e \frac{v_2}{v_1}$. War die Ausdehnung unter maximaler Arbeit erfolgt, so wurde bei der Ausdehnung die Wärmemenge

$$Q = R\,T \cdot \log_e \frac{v_2}{v_1}$$

vom Gase der Umgebung entnommen; die Entropie der Umgebung nahm also um denselben Betrag $\frac{Q}{T}$ ab, um welchen die Entropie des Gases zunahm. War hingegen die Volumänderung von v_1 bis v_2 nicht umkehrbar, d. h. wurde nicht ein Maximum der möglichen Arbeit dabei geleistet, was dadurch eintreten konnte, daß während eines Theiles der Ausdehnung der Druck des Gases größer war, als der Gegendruck, so muß, wie wir bereits früher gezeigt haben, die Entropieänderung des Gases größer sein, als das Integral der während der Ausdehnung von der Umgebung abgegebenen und durch T dividirten Wärmemengen. Mit anderen Worten, es gab während der Ausdehnung des Gases gewisse Zunahmen der Entropie, welche nicht durch entsprechende, der Umgebung entnommene, durch T dividirte Wärmequantitäten kompensirt

waren. Die Zunahmen $\frac{dQ}{T}$, welche die Aenderungen der Entropie des Gases während der Ausdehnung repräsentiren, sind größer als die Zunahmen $\frac{dQ}{T}$, welche vom Gase der Umgebung entnommen werden. Clausius formulirt die Thatsache des Vorwiegens unkompensirter Verwandlungswerthe wie folgt: „Unkompensirte Verwandlungen können nur positiv sein.“ Ist der positive Betrag der Summe der nicht kompensirten Verwandlungen N, so nimmt die integrirte Gleichung die Form an:

$$\int_0^{\prime} T\,d\varphi - \int_0^{\prime} dQ = T\,N = M. \qquad (22)$$

Der Werth M wird von Duhem die unkompensirte Arbeit genannt. Wie Clausius aber wiederholt betont und wie ohne weiteres aus unseren Erörterungen hervorgeht, kann von unkompensirten Verwandlungen nur bei irreversiblen Vorgängen die Rede sein. M kann also niemals die Bedeutung einer Arbeitsleistung annehmen. Demungeachtet stellt Duhem folgende Rechnung an: Gemäß dem ersten Hauptsatz setzt er:

$$\int_0^{\prime} dQ = \int_0^{\prime} dU + \int_0^{\prime} dW$$

und für den Werth $\int_0^{\prime} dQ$ setzt er gemäß Gleichung (22) für eine isotherme Aenderung:

$$\int_0^{\prime} T\,d\varphi - M = \int_0^{\prime} dU + \int_0^{\prime} dW$$

oder:

$$M = -\int_0^{\prime} dU + \int_0^{\prime} T\,d\varphi - \int_0^{\prime} dW$$

oder:

$$dM = -d(U - T\varphi + W) = -d\Phi. \qquad (23)$$

Bei der Wiedergabe der vorstehenden Rechnung haben wir bezüglich der Vorzeichen von dQ und dW eine Aenderung gemacht, indem wir im Gegensatze zu Duhem dem allgemeinen Brauche folgend mit dQ die vom arbeitleistenden Körper **absorbirte** Wärme bezeichneten und mit dW die vom Körper geleistete Arbeit. Duhem giebt der Gleichung (23) folgenden Wortlaut: „Die nicht kompensirte isotherme Arbeit eines Systems ist gleich der Abnahme der Quantität Φ.“ Duhem bemerkt außerdem, daß die Funktion Φ in Bezug auf die nicht kompensirte Arbeit dieselbe Rolle spiele, wie in der Mechanik das Potential in Bezug auf Arbeit. Aus diesem Grunde bezeichnet er die Funktion als das thermodynamische Potential des Systems.

Vergegenwärtigen wir uns, daß der Werth $\frac{M}{T} = N$ die Zunahme der Gesammtentropie des Systems bei einem irreversiblen Vorgang bedeutet, so muß die Bezeichnung einer nicht kompensirten Arbeit für M unlogisch erscheinen. M kann offenbar niemals die Bedeutung eines in andere Formen verwandelbaren Energiewerthes annehmen. Dies wäre der ursprünglichen Bedeutung dieser Quantität geradezu entgegengesetzt. Wenn also Duhem, wie er es in seinem Werk über das thermodynamische Potential bei der Ableitung der elektromotorischen Kräfte von galvanischen Elementen thut, die umkehrbare Arbeit einer Kette der Abnahme des thermodynamischen Potentials Φ gleichsetzt, so muß dies als eine unstatthafte Anwendung dieser Funktion bezeichnet werden.

Zur Berechnung isothermer, umkehrbarer Arbeitsleistungen eines Systems eignet sich die von Helmholtz verwandte Funktion F, nämlich die freie Energie des Systems. Im allgemeinen gestattet die Verwendung der

Funktionen F, Φ, Φ' eine große Vereinfachung der thermodynamischen Berechnungen. Eine Ableitung der sogenannten vier thermodynamischen Grundbeziehungen wird dies zeigen.

Nach Gleichung (18) ist:

$$dF = -\varphi\, dT - p\, dv$$

daher:

$$\frac{\delta F}{\delta T} = -\varphi; \qquad \frac{\delta F}{\delta v} = -p$$

und folglich:

$$24) \qquad \left(\frac{d\varphi}{dv}\right)_T = \left(\frac{dp}{dT}\right)_v.$$

Aus der Gleichung (19)

$$d\Phi = v\,dp - \varphi\, dT$$

folgt:

$$\frac{\delta \Phi}{\delta p} = v; \qquad \frac{\delta \Phi}{\delta T} = -\varphi$$

daher:

$$(25) \qquad \left(\frac{dv}{dT}\right)_p = -\left(\frac{d\varphi}{dp}\right)_T.$$

Gemäß Gleichung (20) war:

$$d\Phi' = T\, d\varphi + v\, dp$$

$$\frac{\delta \Phi'}{\delta \varphi} = T; \quad \frac{\delta \Phi'}{\delta p} = v$$

daher:

$$(26) \qquad \left(\frac{dT}{dp}\right)_\varphi = \left(\frac{dv}{d\varphi}\right)_p.$$

Die Grundgleichung

$$T\, d\varphi = dU + p\, dv$$

ergiebt:

$$\frac{dU}{d\varphi} = T; \quad \frac{dU}{dv} = -p$$

daher:

(27) $$\left(\frac{dT}{dv}\right)_{\varphi} = -\left(\frac{dp}{d\varphi}\right)_{v}$$

Die Gleichungen (24), (25), (26), (27) sind von großer Wichtigkeit, wie folgende Anwendung einer derselben zeigen möge. Setzen wir in die Gleichung (26) für $d\varphi$ den Werth $\frac{dQ}{T}$ ein, so nimmt die Gleichung die Form an:

$$\left(\frac{dT}{dp}\right)_{\varphi} = \left(\frac{T \cdot dv}{dQ}\right)_{p}$$

Auf den Schmelzprozeß des Eises angewandt besagt diese Gleichung: Die Aenderung der Schmelztemperatur des Eises durch Zunahme des äußeren auf dem Eise lastenden Druckes ist proportional der absoluten Temperatur, der beim Schmelzen bei konstantem Druck stattfindenden Volumänderung und umgekehrt proportional der beim Schmelzen absorbirten Wärme. Für eine Athmosphäre Ueberdruck beträgt die Aenderung der Schmelztemperatur, wenn wir sämmtliche Größen in absolutem Maße messen und demgemäß setzen

$$dQ = 80 \times 4{,}179 \times 10^7 \text{ erg}$$
$$dv = -0{,}087 \text{ cbcm}$$
$$T = 273^0$$
$$dp = 1033{,}26 \cdot 981 \text{ Dyne.}$$

Also:

$$dT = -\frac{273 \times 0{,}087 \times 1033{,}26 \times 981}{80 \times 4{,}179 \times 10^7}$$
$$= -0{,}0073^0.$$

Die Schmelztemperatur des Eises sinkt also durch eine Druckzunahme. Diese theoretische Schlußfolgerung wurde von Lord Kalvin experimentell bestätigt.

Obgleich die Beziehung (26) in ihrer Form nicht ein direkter Ausdruck des Gesetzes der Erhaltung der Energie

zu sein scheint, sondern vielmehr die Art der Energieänderung in ihrer Abhängigkeit von äußeren Bedingungen wiedergiebt, so brauchen wir dieselbe nur etwas anders zu fassen, um eine Energiegleichung zu erhalten. Wir können nämlich setzen:

$$dQ = T\left(\frac{dp}{dT}\right)_v \cdot dv$$

in Worten:

Bei einer umkehrbaren Umwandlung von Wärme in äußere Arbeit ist die vom System absorbirte Wärme proportional der absoluten Temperatur T_1 der Zunahme des Drucks durch Temperaturerhöhung bei konstantem Volum und ferner proportional derjenigen Volumänderung, die bei der Wärmeabsorption bei konstanter Temperatur stattfand.

Die von Duhem verwandte Funktion Φ erweist sich bei der Untersuchung des Gleichgewichtzustandes gewisser Systeme als nützlich. Ist nämlich

$$d\Phi = v\,dp - \varphi\,dT$$

so folgt für konstanten Druck und konstante Temperatur

$$d\Phi = O.$$

Erleidet daher ein System bei konstantem Druck und konstanter Temperatur eine umkehrbare Aenderung, so muß die Funktion Φ konstant bleiben. Es sei ein geschlossenes Gefäß gegeben, welches zum Theil mit Flüssigkeit, zum Theil mit dem Dampf der Flüssigkeit gefüllt ist. Ist der Werth der Funktion Φ für 1 g der Flüssigkeit Φ_1 und derjenige für 1 g des Dampfes Φ_2, so nimmt, wenn wir eine kleine Quantität dm der Flüssigkeit verdampfn lassen, die Funktion Φ der Flüssigkeit, oder, wie wir auch mit Duhem sagen können, das thermodynamische Potential der Flüssigkeit um $\Phi_1\,dm$ ab, während gleichzeitig das Potential des Dampfes um $\Phi_2\,dm$

zunimmt. Es ist daher die Gesammtänderung des thermodynamischen Potentials Φ_3 des Systems: $d\Phi_3 = (\Phi_2 - \Phi_1)\,dm$. Da nun der Vorgang umkehrbar ist und bei der Verdampfung Druck und Temperatur konstant blieben, so folgt

$$\Phi_2 = \Phi_1.$$

Da diese Gleichung bei jeder Temperatur gültig ist und der Druck des Systems allein von der Temperatur abhängt, so muß die Gleichung:

$$\Phi_2 - \Phi_1 = O$$

die Gleichung der Dampfdruckkurve sein.

Es folgt:

$$\frac{d\Phi_2}{dp} \cdot dp + \frac{d\Phi_2}{dT} \cdot dT$$
$$= \frac{d\Phi_1}{dp}\, dp + \frac{d\Phi_1}{dT}\, dT$$

Nach Gleichung (19) ist:

$$\frac{d\Phi_1}{dp} = v_1 \quad \frac{d\Phi_1}{dT} = -\varphi_1$$

ebenso für Φ_2.

Also:

$$(v_1 - v_2)\, dp = (\varphi_1 - \varphi_2)\, dT.$$

$\varphi_2 - \varphi_1$ ist aber die beim Vorgang absorbirte und durch die absolute Temperatur T dividirte Wärme, in vorliegendem Falle, die durch die Verdampfungstemperatur dividirte Verdampfungswärme L. Wir haben also die Gleichung:

$$\frac{L}{T} = (v_2 - v_1)\frac{dp}{dT}$$

in Worten:

Die durch die absolute Temperatur dividirte Verdampfungswärme ist gleich der Differenz der specifischen Volumina des dampfförmigen und flüssigen Körpers, multi-

plicirt mit dem Temperaturkoëfficienten des Dampfdrucks. Uebrigens lassen sich solche Beziehungen direkter aus den Gleichungen (24), (25), (26), (27) ableiten.

Weil die Funktion Φ bei umkehrbaren, bei konstantem Druck und konstanter Temperatur stattfindenden Vorgängen verwendbar ist, hat Duhem sie das thermodynamische Potential bei konstantem Druck und konstanter Temperatur genannt.

Die Gleichungen (18), (19), (20) enthalten die Bedingung der Umkehrbarkeit, indem wir gesetzt hatten:

$$dQ = Td\varphi.$$

Für nicht umkehrbare, d. h. wirkliche Vorgänge hatten wir gefunden $Td\varphi > dQ$.

Dann müssen wir haben anstatt der Gleichungen (18), (19), (20)

$$(28) \qquad dF < -\varphi\, dT - pdv$$

$$(29) \qquad d\Phi < \quad v\, dp - \varphi dT$$

$$(30) \qquad d\Phi' < \quad Td\varphi + vdp$$

Die Folgerungen der Ungleichungen (28), (20), (30) sind:

Bei konstanter Temperatur und konstantem Volum kann bei wirklichen Vorgängen die Funktion F nur abnehmen, weil: $dF < O$.

Bei konstantem Druck und konstanter Temperatur kann die Funktion Φ nur abnehmen, denn:

$$d\Phi < O.$$

Bei konstanter Entropie und konstantem Druck kann die Funktion Φ' nur abnehmen; denn bei möglichen Vorgängen ist:

$$d\Phi' < O.$$

Kapitel IV.

Anwendung der Thermodynamik in der Elektrochemie.

Die Anwendung der Thermodynamik auf elektrochemische Vorgänge erstreckte sich Anfangs auf ganz allgemeine Betrachtungen über die Quelle der elektrischen Energie einer Volta'schen Kette. Einen guten Ueberblick über die ersten Bestrebungen in dieser Richtung bis zum Beginn der neueren Epoche, welche durch die Aufnahme der Theorie der elektrolytischen Dissociation inaugurirt wurde — also bis zum Jahre 1887 — verdankt man Ostwald[1]), welcher in geistreicher Weise die historische Entwickelung der Energetik auf dem Gebiete der Elektrochemie geschildert hat. Die vielfachen ausführlichen Citate aus den Originalabhandlungen bedeutender Forscher vervollständigen das Gesammtbild der bezeichneten Epoche. Nur selten macht sich bei der Beschreibung dieser Epoche die Einseitigkeit des Standpunktes geltend, welche bei der Wiedergabe der neuesten Entwicklung der Elektrochemie so augenfällig ist.

In Anbetracht des uns gesteckten Zieles müssen wir uns auf ein kurzes Resumé der frühsten Anwendungen beschränken, um den neusten Arbeiten auf diesem Gebiete eine eingehendere kritische Besprechung zu widmen.

Der Umstand, daß bei den ersten elektrochemischen Versuchen der Betrag des chemischen Umsatzes gegen die

[1]) Ostwald, Elektrochemie, ihre Geschichte und Lehre.

erzielte elektrische oder elektrisch-physiologische Wirkung ganz in den Hintergrund trat — meist konnte überhaupt eine begleitende chemische Reaktion nicht wahrgenommen werden — gab zu der weit verbreiteten Meinung Veranlassung, daß elektrische Wirkungen ohne einen Verbrauch von chemischer Energie hervorgebracht werden könnten, und zwar durch geeignete Berührung von Metallen mit andern feuchten Leitern. Volta äußert sich folgendermaßen[1]) in einem Brief an Gren: „Die Berührung verschiedener Leiter, besonders metallischer, der Kiese und anderer Erze und die Holzkohle mit einbegriffen, die ich alle trockene Leiter oder von der ersten Klasse nenne, die Berührung dieser Leiter sage ich mit anderen feuchten Leitern oder mit Leitern der zweiten Klasse, erschüttert und trübt das elektrische Fluidum und giebt ihm einen gewissen Antrieb. Fragen Sie mich noch nicht nach dem Wie: es ist genug, daß dies eine Thatsache ist und eine allgemeine Thatsache. Dieser Antrieb, sei es nun Anziehung, Abstoßung oder irgend eine Impulsion ist verschieden und ungleich, sowohl in Ansehung der verschiedenen Metalle, als der verschiedenen feuchten Leiter, dergestalt, daß, wo nicht die Richtung, doch wenigstens die Kraft, mit welcher das elektrische Fluidum getrieben oder sollicitirt wird, da verschieden ist, wo der Leiter A an den Leiter B, und da wo er an einen anderen C angelegt wird. Jedesmal also, wenn in einem vollständigen Kreise von Leitern entweder einer von der zweiten Klasse zwischen zwei untereinander verschiedenen von der ersten Klasse oder umgekehrt einer von der ersten Klasse zwischen zwei auch untereinander verschiedene von der zweiten Klasse gestellt wird, wird durch die vorwaltende

---

[1]) citirt aus Ostwald l. c pag. 55.

Kraft zur Rechten oder zur Linken ein elektrischer Strom veranlaßt werden; eine Circulation dieses Fluidums, die nur bei Unterbrechung des Kreises aufhört und jedesmal wiederhergestellt wird, wenn der besagte Kreis wieder vollständig wird."

Die Ansicht Volta's, daß die erregenden Kräfte an den Berührungsstellen der Metalle ihren Sitz hätten, wurde von den meisten Physikern seiner Zeit angenommen, und nur allmählich machte sich auch die entgegengesetzte Meinung geltend, daß die erzeugte elektrische Energie in der gleichzeitig stattfindenden chemischen Reaktion ihren Ursprung habe. So entstand denn bald ein heftiger, lang andauernder Kampf, welcher mit einem außergewöhnlichen Maß von Scharfsinn und mit großen experimentellen Bemühungen geführt wurde. Von den Vertretern der sog. chemischen Theorie ist der bedeutendste Michael Faraday. Das Hauptargument, auf welches er die Vertheidigung seiner Anschauungen stützte, ist das Prinzip der Unmöglichkeit eines perpetuum mobile. Es sei gestattet, eine diesbezügliche Aeußerung aus dem Jahre 1839 anzuführen. Diese Aeußerung befindet sich unter No. 2071 seiner Aufzeichnungen[1]: „Die Kontakttheorie nimmt an, daß eine Kraft, die mächtige Widerstände zu überwältigen im Stande ist, z. B. den von guten oder schlechten Leitern, welche der Strom durchläuft, sowie den elektrolytischen Aktionen, wo Körper durch sie zersetzt werden, aus nichts entspringen kann; daß ohne irgend eine Veränderung in der wirkenden Materie, oder den Verbrauch einer erzeugenden Kraft, ein Strom hervorgerufen werden kann, welcher unausgesetzt gegen einen konstanten Widerstand fortgeht und nur gehemmt werden kann, wie in der Volta'schen

[1]) Ostwald l. c. pg. 748.

Batterie, durch die Trümmer, welche seine Aeußerung in der eigenen Bahn aufgehäuft hat. Dies würde in der That eine Schöpfung der Kraft sein und ist keiner andern Kraft in der Natur gleich. Wir kennen viele Prozesse, durch welche die Form der Kraft so verändert werden kann, daß eine scheinbare Umwandlung der einen in die andere stattfindet. So können wir chemische Kraft in elektrischen Strom und den Strom in elektrische Kraft (?) verwandeln. Die schönen Versuche von Seebeck und Peltier zeigen Verwandelbarkeit von Wärme und Elektrizität; und andere von Oerstad und mir zeigen die Verwandelbarkeit von Elektrizität und Magnetismus. Allein niemals, selbst nicht bei dem Gymnotus und Torpedo (1790), findet eine Schöpfung von Kraft statt, eine Erzeugung von Kraft, ohne eine entsprechende Erschöpfung von etwas, ihr Nahrung gebendes."

Eine genauere Formulirung der Beziehung von chemischer und elektrischer Arbeit, wurde acht Jahre später von Helmholtz versucht, welcher die Wärmetönung als Maß der chemischen Energie der erzeugten elektrischen Energie gleichsetzte, nachdem bereits von Joule eine Proportionalität beider Größen angenommen worden war. Sir William Thomson stellte dann im Jahre 1852 eine der Helmholtz'schen inhaltlich gleiche Beziehung auf, welcher er folgende Form gab: „Die Intensität eines elektrochemischen Apparates ist in absolutem Maße gleich dem mechanischen Aequivalent eines solchen Betrages von chemischer Wirkung, als mit einem Strome von der Einheit der Stärke in der Einheit der Zeit stattfindet." Eine allerdings nicht ausgedehnte, vorläufige experimentelle Prüfung dieses Satzes schien die Theorie zu bestätigen. Durch die genaueren, ausgedehnteren Arbeiten von Favre und Silbermann und von Raoult wurde aber bald eine

Differenz zwischen Voltascher Energie und chemischer Wärme konstatirt. Die Arbeiten von Edlund verbreiteten weiteres Licht über den Zusammenhang von Kontaktpotentialen der Metalle und ihren elektromotorischen Kräften. Wenn auch die Ueberlegungen Edlunds nicht als stichhaltig bezeichnet werden können, so bedeuten dieselben doch einen gewissen Fortschritt. Edlund faßt nämlich das Resultat seiner Ueberlegungen, wie folgt, zusammen: „Wenn ein galvanischer Strom einen Elektromotor in derselben Richtung durchläuft, wie der Strom, welcher vom Elektromotor erzeugt wird, so entsteht Absorption von Wärme; geht der Strom dagegen in entgegengesetzter Richtung, so entsteht Produktion von Wärme; die Wärmemenge, welche im ersten Falle absorbirt, und im letzten producirt wird, ist proportional der durchgegangenen Stromstärke, multiplicirt mit der elektromotorischen Kraft an der Stelle, wo die Wärmeveränderung geschieht".

Diesen Satz auf elektrothermische Erscheinungen anwendend, schließt Edlund, daß man aus Peltierwirkungen die an der Berührungsstelle der beiden Metalle bestehenden Potentialdifferenzen berechnen könne. Schon früher war Le Roux zu einem analogen Ergebniß gelangt. In einer Abhandlung vom Jahre 1867 bemerkt er nämlich, daß Entwicklungen oder Absorptionen von Wärme, welche der Stromstärke proportional sind und daher ihr Vorzeichen ändern, wenn die Stromrichtung wechselt, den elektromotorischen Kräften bezw. Potentialdifferenzen proportional sein müssen, welche sich an den Stellen befinden, wo Wärme absorbirt oder entwickelt wird. Le Roux und Edlund stellten Messungen an, welche eine qualitative Uebereinstimmung ergaben. Die genaueren Messungen von Jahn zeigten auch eine ziemlich erträgliche Ueber-

einstimmung. Aus diesen Messungen geht als allgemeines Resultat hervor, daß die angenommenen Potentialdifferenzen an den Berührungsstellen von Metallen jedenfalls einen sehr kleinen Werth haben müssen, und zwar unterscheiden sich diese Werthe nicht nur in Bezug auf die Größenordnung, sondern auch in Bezug auf das Vorzeichen von den am Elektrometer abgelesenen Kontaktpotentialen.

Einen sehr wichtigen Fortschritt in der Erkenntniß der Beziehungen von elektrischer und chemischer Energie bedeutet eine Arbeit von F. Braun, welche im Jahre 1878 erschien. Dieser bedeutende Forscher stellte sich die Frage, ob bei der Umwandlung der die chemische Energie repräsentirenden Wärme nicht diejenigen Einschränkungen maßgebend sein müssen, welchen gemäß dem Carnot'schen Princip der Umsatz von Wärme in mechanische Energie unterliegt. Er denkt sich demgemäß die elektrochemischen Reaktionen in der Weise stattfindend, daß zuerst bei der Vereinigung der Moleküle oder Atome das neugebildete Molekül auf eine sehr kurze Zeit eine sehr hohe Temperatur besitzt. Diese Verbindungstemperatur wird gleichsam als höchste Temperatur einer arbeitenden Maschine beim elektrochemischen Vorgang verwerthet. „Die Wärme von hoher Temperatur wird nicht erst übertragen auf Körper von niederer Temperatur, sondern sofort in diejenige Bewegungsform umgesetzt, welche man strömende Elektrizität nennt, und welche ihrerseits dann Arbeit vollführen kann". Stellt man sich also vor ein Atom Zink, welches sich in einem geschlossenen Stromkreis mit SO_4 vereinigt, erhitze sich durch die entstandene Wärmemenge Q, so daß die gebildete Gruppe $In\ SO_4$ die Temperatur T bekomme, und es gehe dann, indem das Molekül sich auf die ursprüngliche Temperatur t abkühle, von Q ein Theil in Arbeit über, so ist im günstigsten Falle der

Zn

in Arbeit übergegangene Wärmebetrag, $Q - q$ gegeben durch

$$Q - q = Q\left(1 - \frac{t}{T}\right).$$

Nur die Wärmemenge $Q - q$ tritt als elektrische Bewegung, als elektromotorische Kraft auf; dieselbe ist also nicht, wie man gewöhnlich annimmt, ohne weiteres identisch mit der Wärmetönung. Braun unternahm im Anschluß an seine theoretischen Arbeiten eine eingehende experimentelle Untersuchung über die Beziehungen von Wärmetönung und elektromotorischer Kraft, und fand meist ein Ueberwiegen der chemischen Wärme über die voltaische. Bei der Vereinigung von Jod mit Silber dagegen erhielt er einen größeren Betrag von elektrischer Energie. Da nach der Theorie von Braun q naturgemäß immer einen positiven Werth haben muß, so erklärt er diese Abweichung durch den Umstand, daß als Verbindungswärme derjenige Werth einzusetzen sei, welcher sich auf eine Vereinigung des gasförmigen Jods mit dem Silber bezieht.

Ungefähr zur selben Zeit untersuchte J. W. Gibbs die Frage nach dem Zusammenhang zwischen Wärmetönung und der elektrischen Energie eines Elementes. Auf Grund ausgedehnter Betrachtungen der mannigfaltigsten Vorgänge, welche einen galvanischen Strom erzeugen können, gelangt er zu dem Schluß, daß keine direkte Beziehung, d. h. Aequivalenz zwischen den erwähnten Größen bestehen könne.

Den größten Fortschritt auf diesem Gebiet verdankt man unstreitig Helmholtz. Auch dieser vielseitige Forscher nimmt als Ausgangspunkt seiner Ueberlegungen das Carnot-Clausius'sche Princip. Er zeigt die Nothwendigkeit, bei den Verwandtschaftskräften chemischer Sub-

stanzen zweierlei Theile zu unterscheiden, nämlich einen Theil, welcher frei in andere Arbeitsformen verwandelbar ist und einen andern Theil, welcher nur als Wärme erzeugt werden kann. Wie wir bereits früher gesehen haben, bezeichnet Helmholtz den einen Theil als die gebundene, den andern als die freie Energie, siehe Gleichung (21). Wir haben bereits gesehen, daß bei konstanter Temperatur eine umkehrbare Aenderung eines Systems nur dann eintreten kann, wenn dadurch die freie Energie abnimmt. Besteht die Arbeitsleistung des Systems in der Ueberwindung eines gleichförmigen Drucks, so ist für diese umkehrbare isotherme Arbeit zu setzen:

$$-dF = p\,dv$$

Die Größen p und v, durch deren Aenderung bei konstanter Temperatur die Abnahme der freien Energie bestimmt ist, können auch durch die beiden Faktoren einer beliebigen anderen Energieform ersetzt werden und ganz allgemein durch eine beliebige Anzahl von passend gewählten Parametern verschiedener Energiearten, unter welchen ein kontinuirlicher Gleichgewichtszustand angenommen wird. Dann nimmt Gleichung (18) die Form an:

$$d(U - T\varphi) = dF = -\varphi\,dT - \Sigma \Pi\,dq$$

wo Π Intensitätsfaktoren und q Kapazitätsfaktoren bedeuten. Vermittelst der Funktion F läßt sich leicht die Beziehung von elektromotorischer Kraft und Wärmetönung finden. Ein umkehrbares Element vom Typus des Daniell'schen habe die elektromotorische Kraft π, dann wird beim Durchgang der Elektrizitätsmenge $d\varepsilon$, wenn die Temperatur konstant gehalten wird und wenn die umkehrbare Zustandsänderung des Elementes durch andere Parameter nicht beeinflußt wird, die Arbeit $\pi\,d\varepsilon$ geleistet; und es muß sein:

$$d F = -\varphi\, d T - \pi\, d \varepsilon$$

$$\frac{\delta F}{\delta T} = -\varphi; \qquad \frac{\delta F}{\delta \varepsilon} = -\pi$$

woraus folgt:

$$\frac{\delta \varphi}{\delta \varepsilon} = \frac{\delta \pi}{\delta T}$$

und mit Einsetzung des Werthes von $\delta \varphi$

$$\delta Q = T \cdot \frac{\delta \pi}{\delta T} d \varepsilon. \tag{31}$$

Die beim Durchgang der Elektrizitätsmenge $d\varepsilon$ bei konstanter Temperatur im Element absorbirte Wärme ist proportional der absoluten Temperatur und der Zunahme der E. M. K. des offenen Elementes mit der Temperatur. Da die Elektrizitätsmenge proportional der Quantität des chemischen Umsatzes und letzterer der Wärmeabsorption im Element, so können wir für die beim Durchgang eines Coulomb erfolgende Wärmeabsorption auch setzen:

$$d Q = T \frac{d \pi}{d T}.$$

Hierbei ist die E. M. K. als unabhängig von der durchgehenden Elektrizitätsmenge angenommen. Machen wir den äußeren Widerstand sehr groß im Vergleich zum innern, so ist die im äußern Stromkreis entwickelte Wärme, minus der im Innern absorbirten, gleich der Wärmetönung q. Die beim Durchgang eines Coulomb im äußeren Stromkreis entwickelte Wärme hat aber den numerischen Werth der E. M. K., also:

$$\Pi - T \frac{d \Pi}{d T} = q$$

oder:

$$\Pi = q + T \frac{d \Pi}{d T}. \tag{32}$$

In Worten läßt sich diese Gleichung, wie folgt, fassen: „Ist die E. M.'K. eines Elementes von der Temperatur abhängig, so kann die als konstant angenommene Wärmetönung nicht das Aequivalent der erzielbaren elektrischen Energie sein. Nimmt die E. M. K. mit der Temperatur zu, so ist, wenn wir für diese Temperaturzunahme die Wärmetönung als konstant betrachten, diese letztere kleiner als die elektrische Energie. Bei Abnahme der E. M. K. mit der Temperatur ist dieselbe größer.

Offenbar gestattete diese Gleichung, die Differenz von chemischer und Volta'scher Wärme durch Bestimmung des Temperaturkoëfficienten der Kette zu ermitteln. Es ist hierbei zu beachten, daß eine solche Rechnung dann Schwierigkeiten bietet, wenn die Wärmetönung selbst mit der Temperatur veränderlich ist. So kann unter anderem der Fall eintreten, daß die Wärmetönung der Stromwärme gleich ist und dabei doch die E. M. K. mit der Temperatur steigt. Damit in diesem Falle der Helmholtzschen Gleichung genügt werde, muß sein

$$\pi = q$$

und

$$\frac{d\pi}{dT} = \frac{dq}{dT}.$$

Solche Fälle wurden von Jahn[1]) untersucht. Er fand z. B. für die Combination

$$Cd / Cd\,S\,O_4 / Cu\,S\,O_4 / Cu,$$

daß Wärmetönung bei 0° und bei 20° der Stromwärme gleich war; die E. M. K. nahm in diesem Temperaturintervall zu.

Die Helmholtz'sche Gleichung hat reiche experimentelle Bestätigung erfahren.

*) Jahn, Zeitschr. für phys. Chemie, 1895, vol. XVIII, pg. 412.

Wir werden späterhin noch einige Anwendungen von ihr machen.

Eine überaus werthvolle Verwendung der Funktion F fand dieselbe in einer hervorragenden Arbeit von Helmholtz betitelt: „Zur Thermodynamik chemischer Vorgänge", welche der berühmte Physiker der Akademie der Wissenschaften zu Berlin im Juli 1882 vorlegte. Die Ueberlegungen, welche Helmholtz in dieser Mittheilung anstellt, sind von der weittragendsten Bedeutung. Er unternimmt die Prüfung des Satzes, daß die maximale Arbeit eines umkehrbaren isothermen Vorgangs gleich der Abnahme der freien Energie des Systems sei. „Um die Anwendbarkeit der Theoremen zu prüfen, muß die betreffende chemische Veränderung in mindestens zwei verschiedenen Weisen zu genau meßbarer und reversibler Arbeitsleistung verwendet werden können. Eine solche kann durch Verdunstung beziehentlich Niederschlag von Dämpfen aber auch durch Elektrolyse herbeigeführt werden." Mit anderen Worten: Da die maximale Arbeit, die aus einer isothermen Zustandsänderung eines Systems zu gewinnen ist, allein durch Anfangszustand und Endzustand des Systems bestimmt ist, indem die Aenderung der freien Energie vom Wege unabhängig ist, so ist es hinreichend, einen einzigen beliebigen Weg ausfindig zu machen, auf welchem die umkehrbare Zustandsänderung erfolgen kann. Die bei dieser Zustandsänderung geleistete Arbeit ist dann zu berechnen und auf eine solche Menge des Elektrolyten zu beziehen, als beim Durchgang eines Coulomb eine Aenderung erfährt. In elektrischem Maße ausgedrückt, repräsentirt dann diese Arbeit den numerischen Werth der E. M. K., welche mit der beobachteten stimmen muß. Helmholtz untersucht insbesondere den Fall, wo die Aenderung der freien Energie durch einen Konzen-

trationsausgleich stattfindet. Die Erscheinung, daß durch zwei verschieden konzentrirte Lösungen derselben Elektrolyten, welche durch eine poröse Wand getrennt sind und in welche Elektroden gebildet aus dem Metall des Elektrolyten tauchen, bei geschlossener Kette ein Strom von der verdünnten zur konzentrirten Lösung fließt, war wiederholt untersucht worden, ohne daß man die Gesetzmäßigkeiten dieser Ketten gefunden hätte. Helmholtz berechnet nun die Arbeit, welche bei einer isothermen Destillation des Dampfes der verdünnten Lösung zur konzentrirteren zu gewinnen ist und bezieht dann diese Arbeit auf diejenige Aenderung, welche beim Durchgang eines Coulomb stattfindet. Wegen ihrer eminenten Wichtigkeit geben wir im Folgenden den wesentlichen Inhalt der Abhandlung wieder. Um das Verständniß zu erleichtern, beschränken wir uns auf die Darstellung des Hauptgedankenganges und geben auch der mathematischen Entwicklung eine etwas geänderte Gestalt.

Die Ketten, welche Helmholtz zunächst der Betrachtung zu Grunde legt, sind Kalomelelemente, also bestehend aus Zink, Zinkchlorid, Kalomel, Quecksilber. Beim Stromdurchgang besteht die Aenderung darin, daß sich Zink unter Bildung von Zinkchlorid löst, während das Kalomel gleichzeitig in metallisches Quecksilber und Chlor — dieses Chlor bildet mit dem sich lösenden Zink das Zinkchlorid — zerfällt. Bei umgekehrter Stromrichtung findet der umgekehrte Vorgang statt. Schaltet man zwei solcher Elemente gegeneinander, deren Zinkchloridlösungen verschiedene Konzentration haben, so tritt erfahrungsmäßig ein Strom auf. Es wird dann in dem einen Elemente ebenso viel Zinkchlorid entstehen, als in dem anderen verschwindet. Die Menge des Kalomels wird auch konstant bleiben, denn in dem einen Element wird sich ebenso viel

niederschlagen müssen, als in andern verschwindet. Da das Kalomel, ebenso wie das Zink und das Quecksilber keinerlei Aenderung erfährt, so muß die Kraft der Kette allein von der Aenderung des Zinkchlorids herrühren. Die Stromrichtung ist nun eine solche, daß die Konzentration der konzentrirteren Lösung abnimmt, während die Konzentration der verdünnteren Lösung zunimmt. Diesen Vorgang können wir auch stattfinden lassen, indem wir durch Verdunstung den Ueberschuß des Wassers der verdünnteren Lösung in die konzentrirtere eintreten lassen. Der Dampfdruck des gesättigten Dampfes einer verdünnten Lösung ist größer, als derjenige einer konzentrirteren Lösung. Bei einer isothermen Destillation des Dampfes von der verdünnten zur konzentrirteren kann also Arbeit geleistet werden. —

Ist w die Menge Wasser in einer Lösung und s die Menge Salz, so muß zur Trennung dieser Bestandtheile eine gewisse Arbeit aufgewandt werden uud zwar für jedes Gramm der Lösung ein gleicher Betrag.

Setzen wir:

$$\frac{w}{s} = h \tag{33}$$

so ist der Arbeitsaufwand für die Masseneinheit eine Funktion von h etwa F_h. Dann können wir für die ganze Lösung einen Arbeitsaufwand annehmen, welcher

$$E = (w + s) F_h$$

beträgt. E ist dann als freie Energie F des Systems zu bezeichnen, welches aus w Gramm Wasser und s Gramm Salz, — beide Substanzen von einander getrennt, — besteht.

Also:

$$F = (w + s) F_h \tag{34}$$

oder:

$$F = s (1 + h) F_h. \tag{35}$$

Aus dieser Gleichung ergiebt sich durch partielle Differentiation nach s

$$(36) \qquad \frac{\delta F}{\delta s} = (1+h)\,F_h - h\,\frac{\delta}{\delta h}[(1+h)\,F_h].$$

$\frac{\delta F}{\delta s}$ ist die Aenderung der freien Energie der Lösung zu bezeichnen, wenn sich ein Gramm Salz gelöst hat. Beim Durchgang eines Coulomb lösen sich q Gramm, wenn q das elektrochemische Aequivalent des Salzes ist. Die beim Durchgang eines Coulomb stattfindende Aenderung der freien Energie ist also:

$$(37) \qquad \frac{\delta F}{\delta s}\,q = q\left\{(1+h)\,F_h - h\,\frac{\delta}{\delta h}[(1+h)\,F_h]\right\}$$

hierbei ist vorausgesetzt, daß die in der Gleichung vorkommenden Größen in den entsprechenden Einheiten ausgedrückt sind; d. h. drücken wir die Arbeit der Dämpfe in C. G. S. Einheiten aus, so ist durch 10^7 zu dividiren um Volt-Coulombs zu erhalten.

Die Abnahme der freien Energie repräsentirt die geleistete Arbeit A.

Daher

$$(38) \qquad A = -q\left\{(1+h)\,F_h - h\,\frac{\delta}{\delta h}[(1+h)\,F_h]\right\}$$

und:

$$(39) \qquad \frac{\delta A}{\delta h} = q\,h\,\frac{\delta^2}{\delta h^2}[(1+h)\,F_h].$$

Den Werth für:

$$\frac{\delta h^2}{\delta^2}[(1+h)\,F_h]$$

ermitteln wir auf folgende Weise:

Nach Gleichung (35) ist:

$$F = s\,(1+h)\,F_h.$$

Lassen wir s konstant, so ist:

$$\frac{\delta F}{\delta w} = s \frac{\delta}{\delta h} [(1+h) F_{\text{h}}] \frac{\delta h}{\delta w} \tag{40}$$

und da $h = \frac{w}{s}$ ∴ $dh = \frac{dw}{s}$ ∴ $\frac{s\, dh}{dw} = \frac{s\, dw}{s\, dw} = 1$ ∴

$$\frac{\delta F}{\delta w} = \frac{\delta}{\delta h} [(1+h) F_{\text{h}}]. \tag{41}$$

Diese Größe multiplizirt mit $d w$ ist die Arbeit, die bei der reversiblen Ueberführung der Wassermenge $d w$ bei konstanter Temperatur an der Lösung zu leisten ist. Diese zu leistende Arbeit ist offenbar negativ. Bezeichnen wir mit p den Druck des Dampfes, mit v das Volumen der Masseneinheit, so ist:

$$\frac{\delta F}{\delta w} = - \int_{h=\infty}^{h=h} p\, d v \tag{42}$$

Bezeichnen wir die Werthe von p und v, welche dem gesättigten Dampfe des reinen Wassers d. h. dem Werthe $h = \infty$ entsprechen, mit P und V, so können wir zur Berechnung des Integrals (42) drei Perioden unterscheiden. Erstlich ist $d w$ zu verdampfen, wo bei $P V d w$ Arbeitseinheiten geliefert werden. Dann dehnt sich der Dampf getrennt vom Wasser aus, bis er das Volum V_{h} erreicht. Dies liefert:

$$d w \int_{V}^{v_{\text{h}}} p\, d v$$

Endlich ist der Dampf in Berührung mit der Salzlösung unter dem konstanten Druck p_{h} zu komprimiren. Dies giebt den letzten Betrag:

$$- p_{\text{h}} v_{\text{h}} d w.$$

Daher ist:

$$\frac{\delta F}{\delta w} = -PV - \int_V^{v_h} p\,dv + p_h v_h$$

oder nach partieller Differentiation:

$$(43) \qquad \frac{\delta F}{\delta w} = \int_P^p v\,dp = -\int_h^\infty v \frac{\delta p}{\delta h}\,dh.$$

Nach (41) ist $\frac{\delta F}{\delta w}$ eine Funktion von h allein; ebenso sind v und p Funktionen von h allein. Differenziren wir daher (43) nach h, so ist:

$$(44) \qquad \frac{\delta^2}{\delta h^2}\left[(1+h)\,F_h\right] = v_h \frac{\delta p}{\delta h}.$$

Diesen Werth setzen wir in (39) ein und erhalten:

$$(45) \qquad \frac{\delta A}{\delta h} = q\,h\,v \frac{\delta p}{\delta h}.$$

Ist die Verdünnung in dem einen Kalomelelement h_0 und in dem anderen h_1, so ergiebt (45), wenn wir nach h integriren:

$$(46) \qquad A_1 - A_0 = q \int_0^1 h\,v \frac{\delta p}{\delta h}\,dh.$$

Um diese Gleichung benutzen zu können, muß p als Funktion von h bekannt sein. Helmholtz konstruirt aus einer Beobachtungsreihe von James Moser, welcher die Dampfspannungen von Zinkchlorid bei verschiedenen Verdünnungen gemessen hatte, eine Formel, welche die Beziehung von Verdünnung und Dampfspannung ausdrückt. Für einen Konzentrationsintervall der Chlorzinklösungen zwischen $h = 0{,}8$ und $h = 9{,}1992$ fand Helmholtz durch Berechnung für den Werth der E. M. K., je nach der angewandten Interpolationsformel bei 17,7 — bis 21° C.

$$\pi = 0{,}11579$$

oder $\pi = 0{,}11455$

während die Beobachtung ergab als

Maximum: 0,11648

Minimum: 0,11428.

Die Kräfte sind in Werthen der E. M. K. des Kalomelelementes ausgedrückt. Dieses hatte einen Annäherungswerth von etwa 1,043 Volt.

Die Verwendung der gasförmigen Phase des Systems zur Berechnung der maximalen Arbeit ist ein höchst wichtiger Fortschritt. Leider sind die modernen Forscher nicht auf dem von Helmholtz bezeichneten Wege fortgeschritten, sondern haben die flüssige Phase zu ausschließlich der Betrachtung unterzogen. Dieser Umstand hat seine Ursache darin, daß außer dem Streben, die mannigfaltigsten Energieänderungen elektrochemischer Systeme auf thermodynamischer Grundlage zu erforschen, sich gleichzeitig das Bedürfniß kundgab, einen Einblick in den Mechanismus der Stromerzeugung und auch in den der Stromleitung zu erhalten. Bei der Verfolgung des letzteren Zieles lenkte sich die Aufmerksamkeit auf die Vorgänge und Zustände der flüssigen Phase elektrolytischer Lösungen und das Studium der gasförmigen Phasen, der einzelnen, das System bildenden Substanzen und die Beziehungen dieser Phasen zu den elektromotorischen Kräften wurde darüber vernachlässigt. Es wird nöthig sein, auf die Eigenschaften elektrolytischer Lösungen und auf die vielfachen Versuche, die elektrolytische Leitfähigkeit zu erklären, einzugehn, bevor wir zu der Thermodynamik elektrochemischer Vorgänge zurückkehren können.

Fünftes Kapitel.

Ansichten über Stromleitung.

Der erste, welcher eine beachtenswerthe Ansicht über den Mechanismus der Stromleituug veröffentlichte, ist von Grotthus; von der Elektrolyse des Wassers sprechend, erklärt er, man könne annehmen, daß die Wasserstoff- und Sauerstoff-Atome, aus welchen das Wasser besteht, auf kurze Zeiten getrennt existiren müßten, und daß sie sich dann, sei es durch Reibung, sei es durch Berührung entgegengesetzt elektrisch lüden, derart, daß, wenn ein Strom durchgeleitet wird, eine Anziehung des positiv geladenen Wasserstoffs nach dem negativen Pol und eine solche des negativ geladenen Sauerstoffs nach dem positiven Pole stattfindet. Diese Anziehungen seien dann von entsprechenden Abstoßungen seitens der Pole auf die gleichnamig geladenen Theilchen begleitet. Wenn nun ein Wasserstofftheilchen seine Ladung an den negativen Pol abgiebt — und gleichzeitig giebt dann der Sauerstoff seine Ladung an den positiven Pol ab — so muß das mit dem Wasserstoff assoziirt gewesene Sauerstofftheilchen sich mit dem nächstliegenden Wasserstofftheilchen verbinden, und es erfolgt eine durch kontinuirliche Zersetzung und Wiedervereinigung bewerkstelligte Verschiebung des Wasserstoffs nach dem negativen Pole, während sich in ganz analoger Weise der Sauerstoff nach dem positiven Pole verschiebt, wo er neutralisirt und abgeschieden wird.

Clausius (1857) wies darauf hin, daß die Grotthus'sche Theorie zur Voraussetzung habe, daß eine bestimmte Kraft

erforderlich sei, um bei der Stromleitung die Moleküle des Wassers zur Trennung zu bringen, und dies stände mit der Beobachtung im Widerspruch; denn es finde Leitung für beliebig schwach gespannte Ströme statt. Auch wäre diese Voraussetzung mit dem Ohm'schen Gesetze nicht vereinbar. Die Annahme einer festen Verbindung zwischen den entgegengesetzt geladenen Theilchen eines Elektrolyten sei daher zu verwerfen. Im Gegensatz zu Grotthus macht Clausius die Annahme, daß unter der Gesammtzahl der Moleküle immer einige sein müßten, welche in ihre positiven und negativen Theilmoleküle zerfallen seien, so daß, wenn eine elektrische Kraft in bestimmter Richtung wirke, dann durch ein senkrecht zur Kraftrichtung gelegenes Flächenstück eine Verschiebung der Theilchen unter beständiger Wechselzersetzung derart stattfinde, daß eine gewisse Anzahl positiver Theilmoleküle in positiver und eine Anzahl negativer Theilmoleküle in negativer Richtung durch die Fläche gehe. Diese beiden Zahlen brauchen nicht gleich zu sein, weil sie unter anderem von der individuellen Beweglichkeit der einzelnen Theilchen abhängen. Die Stromstärke ist der Anzahl der in positiver Richtung gewanderten Theilchen proportional. Es scheint Clausius entgangen zu sein, daß man seiner Theorie denselben Vorwurf machen könnte, welchen er selbst gegen die Grotthus'sche Theorie erhoben hat. Es wird nämlich bei dem von Clausius angegebenen Vorgang vom Strom zweierlei Arbeit geleistet: nämlich erstens die Ueberwindung der Reibung bei der Verschiebung der Theilchen, und dieser Theil kann der Arbeit bei der Ueberwindung eines gewöhnlichen Widerstandes gleichgesetzt werden, zweitens die Anhäufung von potentieller Energie, welche durch die Erzeugung von Konzentrationsunterschieden an beiden Polen stattfindet. Letz-

tere Arbeit muß nach der Clausius'schen Vorstellung auch bei den schwächsten Kräften geleistet werden. Dann kann aber das Ohm'sche Gesetz auf elektrolytische Leitungen nicht ohne weiteres anwendbar sein.

Es ist einleuchtend, daß die Bestimmung der Konzentrationsunterschiede an den Elektroden dann zu einer Bestimmung der relativen Wanderungsgeschwindigkeit führen kann, wenn man sich über die an der Leitung theilnehmenden Theilchen, Ionen genannt, einigt. Daniell hatte im Jahre 1840 eine Theilung der in einem Elektrolyten enthaltenen Atome in zwei Gruppen, bezw. zwei Theile vorgeschlagen, in der Weise, daß er das Metall eines Salzes als Kation bezeichnete und demgemäß den Rest als Anion. Hiervon wandert, wie es der Name bereits andeutet, das Kation zur Kathode, das Anion zur Anode. Bei Säuren ist der Wasserstoff das Kation und der Rest das Anion. So wandert in einer Kupfersulphatlösung das Kupferion zum negativen Pole und die Gruppe SO_4 zum positiven Pole. Die Wahl der Ionen in den einzelnen Elektrolyten wurde in der Folge auf sämmtliche bekannte Elektrolyte ausgedehnt. Hittorf war der erste, welcher den Gedanken erfaßte, aus den Konzentrationsunterschieden an den Elektroden die relativen Geschwindigkeiten der Ionen zu ermitteln. Seine hochbedeutenden Arbeiten über diesen Gegenstand erschienen in den Jahren 1853—1859. Er bestimmte die Leitfähigkeit einer sehr ausgedehnten Reihe von Elektrolyten. F. Kohlrausch berechnete hieraus unter Zuhilfenahme einer Anzahl von Hypothesen die absolute Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen. An dieser Stelle können wir auf die interessanten Ueberlegungen dieses Physikers nicht eingehen.

Die elektrochemische Forschung gelangte in ein neues Stadium ihrer Entwicklung durch die Arbeiten von Svante

Arrhenius. Seit Clausius hatte man sich daran gewöhnt, in einem Elektrolyten außer den Gesammtmolekülen noch eine Anzahl von Theilmolekülen anzunehmen, welche durch Dissociation der Gesammtmoleküle entstanden waren, und es lag nahe, eine Beziehung zwischen Leitfähigkeit und der Anzahl der freien Ionen, d. h. dem Dissociationsgrad anzunehmen. Arrhenius, von der Thatsache ausgehend, daß mit wachsender Verdünnung die molekulare Leitfähigkeit zunimmt, schloß deshalb, daß die relative Zahl der Ionen, welche er den aktiven Theil der Moleküle nannte, mit der Verdünnung zunehme. Um dieselbe Zeit hatte Van't Hoff seine bemerkenswerthen Arbeiten über den osmotischen Druck der Lösungen veröffentlicht. Er hatte gefunden, daß die gelösten Stoffe den Gasgesetzen gehorchen. Nur bei Elektrolyten fand er Abweichungen in der Weise, daß bei Volumvergrößerung, d. h. bei der Verdünnung ein Verhalten sich zeigte, als ob die Molekülzahl vergrößert würde. Er drückte diese Eigenthümlichkeit durch die Gleichung aus:

$$pv = iRT$$

wo i eine mit wachsender Verdünnung zunehmende Veränderliche bedeutet. Arrhenius brachte dieses absonderliche Verhalten der Elektrolyte in Zusammenhang mit der Zunahme der Leitfähigkeit, und sprach die Ansicht aus (1887), daß Elektrolyte sich in elektrisch geladene Ione spalten und daß diese Spaltung mit wachsender Verdünnung zunehme. Ferner sei die molekulare Leitfähigkeit dem Grade der Spaltung proportional, Ist $\lambda\infty$ der Grenzwerth für die durch Verdünnung erreichbare Leitfähigkeit, so ist der Dissociationsgrad

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda \infty}$$

wo λ die molekulare Leitfähigkeit bedeutet. Die Van't Hoff'sche Veränderliche i nimmt dann für binäre Elektrolyte den Werth an:

$$i = 1 + \frac{\lambda}{\lambda_\infty}.$$

In der That schien ein Vergleich der aus den Gefrierpunktsbestimmungen berechneten Werthe von i mit den durch die Bestimmung der Leitfähigkeit erlangten Werthen die Bestätigung der Formel zu liefern.

Um den Unterschied der Arrhenius'schen Anschauung und derjenigen von Clausius nicht aus den Augen zu verlieren, muß darauf hingewiesen werden, daß gemäß der Ansicht des letzteren die Leitung durch Wechselumsatz der geladenen Ionen mit den Gesammtmolekülen erfolgt, während Arrhenius den Ionen allein, d. h. diesen unabhängig von den neutralen Molekülen die Leitung überträgt. Ostwald, welcher durch seine rastlose Thätigkeit am meisten zu der Verbreitung der neuen Lehre beigetragen und durch sehr umfangreiche experimentelle Arbeiten dieselbe zu stützen gesucht hat, äußert sich [1]) folgendermaßen über die Eigenschaften der Ionen: „Nachdem von allen Seiten Gründe sich ergeben haben, die Bestandtheile der Elektrolyte oder Ionen als in einem nicht verbundenen, sondern freien Zustande anzunehmen, sind wir genöthigt, z. B. in einer Lösung von Chlorkalium die Existenz von freien Kaliumionen und Chlorionen zuzugeben. Hier scheint aber eine Unmöglichkeit einzutreten. Freies Kalium reagirt heftig auf Wasser, Chlor ist ein stark riechendes Gas; wie sollten diese Stoffe in einer Lösung von Chlorkalium existiren?

Was geschieht nun aber, wenn Kalium auf Wasser reagirt? Es scheidet Wasserstoff ab und bildet Kalium-

---

[1]) Ostwald, Chem. Energ. II., 1. pag. 783.

hydroxyd, d. h., da dieses ein guter Leiter ist, Kaliumionen und Hydroxylionen. Das Kalium in der Chlorkaliumlösung befindet sich aber gleichfalls im Ionenzustand; es könnte also, wenn es auf Wasser wirken sollte, gar nichts anderes werden, als was es schon ist, d. h. es kann garnicht auf Wasser wirken. Die Aufklärung des scheinbaren Widerspruchs liegt somit darin, daß freies Kaliummetall und freie Kaliumionen ganz verschiedene Dinge sind; sie sind nicht identisch, sondern nur isomer." Ostwald vergleicht die Beziehung zwischen Kaliummetall und Kaliumionen mit derjenigen von rothem und gelbem Phosphor. Sie unterscheiden sich durch verschiedenen Energiegehalt.

Es ist höchst bemerkenswerth, daß Ostwald den hypothetischen Charakter der freien Ionen so weit aus den Augen verlieren konnte, daß er mit Nernst zusammen versuchte, durch elektrostatische Experimente die Existenz derselben zu beweisen. Diese Experimente sind wiederholt und treffend kritisirt worden, so daß wir auf die irrthümliche Auslegung, welche die genannten Forscher ihren Beobachtungen gegeben haben, nicht einzugehen brauchen.

———

Sechstes Kapitel.

Kritik der Theorie der elektrolytischen Stromleitung.

Es ist keine Uebertreibung, wenn wir die Behauptung aufstellen, daß zu keiner Zeit während des mehr als hundertjährigen Bestehens der Elektrochemie eine so weitverbreitete Uebereinstimmung in betreff einiger der wichtigsten Fragen dieser Wissenschaft bestanden hat, wenn auch zugegeben werden muß, daß einige der bedeutendsten Physiker des heutigen Tages der sogenannten modernen Theorie der Elektrolyse gegenüber eine etwas reservirte Haltung einnehmen. Die weite Verbreitung der modernen Theorie veranlaßt uns, die Anschauungen und Hypothesen, welche ihr zu Grunde liegen, einer ausführlicheren Kritik zu unterziehen. Dazu kommt, daß diese „neue Lehre“ in so hohem Grade den Charakter einer einseitigen Dogmatik angenommen hat, daß es nützlich sein wird, unter beständigem Hinweis auf die nackten Thatsachen, bei jeder Einzelheit den hypothetischen Charakter ihrer Dicta in's Bewußtsein zu rufen.

Die moderne Theorie überträgt elektrostatisch geladenen Ionen den Transport von Elektrizitätsmengen. Sie denkt sich also bei verdünnten Lösungen die Moleküle der Elektrolyte in Ionen gespalten, welche sich durch den Gehalt von elektrischer Energie von anderen Molekülgattungen unterscheiden.

Zunächst giebt es keine einzige Beobachtung auf dem Gebiete der Elektrostatik, welche es wahrscheinlich macht,

daß ohne die Wirkung einer äußeren Kraft frei bewegliche entgegengesetzt geladene Ionen ihre Ladungen auch nur einen Augenblick halten können. Es läßt sich eben keine Vertheilung geladener Partikel in einem Raum denken, so daß diese Vertheilung einen Augenblick beständig wäre.

Die Annahme, daß die zur Elektrolyse aufgebotene Kraft dazu verwendet werde, die Ionen zu entladen, d. h., daß zum Neutralisiren von elektrostatischen Ladungen Energie aufgebracht werden müsse, widerspricht dem Gesetz von der Erhaltung der Energie, indem im Gegentheil bei der Entladung entgegengesetzt geladener Körper Arbeit gewonnen werden kann. Auch müßte bei der Entladung starke Erwärmung eintreten, was der Erfahrung widerspricht.

Die moderne Theorie setzt ferner voraus, daß Moleküle, wie $K_2 S O_4$, sich in zwei Kaliumionen und ein Sulphion spalten können; Wasser in Wasserstoffionen und ein Hydroxylion; Salpetersäure in ein Wasserstoffion und ein $N O_3$-ion. Die Annahme der Existenz solcher Molekülgattungen ist unverträglich mit unseren Kenntnissen auf dem Gebiete der Chemie. Sie würde unsere werthvollsten Einsichten in die Art der Atomverkettung bei chemischen Verbindungen in Frage stellen.

Indem die moderne Theorie eine Spaltung der elektrolytischen Substanzen annimmt, postulirt sie hierdurch eine Gesetzmäßigkeit der Beziehungen zwischen Verdünnung einerseits und andrerseits der Leitfähigkeit, dem osmotischen Druck, der Gefrierpunktserniedrigung, welche auf's strengste durch das Massenwirkungsgesetz geregelt sind. Dies hat Ostwald erkannt, und demgemäß sein sogenanntes Verdünnungsgesetz für binäre Elektrolyte aufgestellt. Dieses hat folgende Form:

$$\frac{\alpha^2}{v(1-\alpha)} = K$$

oder:

$$\frac{\lambda_v^2}{\lambda\infty(\lambda\infty - \lambda_v)v} = K$$

α bedeutet hier den Dissociationsgrad und v die Verdünnung.

In Bezug auf dieses Gesetz sagt Ostwald: „Dieses Gesetz muß, wenn die Dissociationstheorie der Elektrolyte richtig ist, das Gesammtverhalten der elektrischen Leitfähigkeit binärer Elektrolyte ausdrücken."

Thatsächlich ist dieses „Gesetz" nicht ein Ausdruck wirklich bestehender Beziehungen. Nur eine sehr beschränkte Klasse von Elektrolyten zeigt ein Verhalten, welches mit dem Inhalt der Ostwald'schen Formel sich deckt.

Insofern hätte Ostwald der Dissociationstheorie das Urtheil zugesprochen.

Rudolphi[1]) findet, daß folgende empirische Formel die Beziehungen zwischen Leitfähigkeit und Verdünnung erträglich darstellt:

$$K = \frac{\frac{\lambda_v}{\lambda\infty}}{\sqrt{v}\left(1 - \frac{\lambda_v}{\lambda\infty}\right)}$$

Das Bemerkenswerthe dieser Formel besteht darin, daß sie entgegen allen Forderungen der Dissociationstheorie für alle möglichen Elektrolyte gilt, wie für $Ag\,NO_3$, HCl, $H_2\,S_2\,O_6$, KCl, $K_2\,CO_3$, $Na_2\,B_4\,O_7$, $Ba\,Cl_2$, $Zn\,Cl_2$ Es kann also das Massenwirkungsgesetz in der von den Anhängern der Dissociationstheorie gedachten

[1]) Anm. Rudolphi, Zeitschr. f. phys. Chem. vol. XVII, pg. 385.

Weise überhaupt gar nicht in Betracht kommen; denn offenbar muß sich der osmotische Druck in ganz anderer Weise mit Zunahme der Verdünnung ändern, wenn der betreffende Elektrolyt sich in drei, als wenn er sich in zwei Theile spaltet. Van't Hoff[1]) schlägt vor, die Rudolphi'sche Formel noch weiter umzuändern in

$$\frac{\left(\frac{\lambda v}{\lambda \infty}\right)^3}{\left(1 - \frac{\lambda_v}{\lambda \infty}\right)^2 v} = K.$$

Diese Formel solle einen noch besseren Anschluß an den Thatsachen gestatten und außerdem dadurch ausgezeichnet sein, daß sie die Gleichung des Massenwirkungsgesetzes für Substanzen liefert, welche nach dem Schema

$$2\,C = 3\,B$$

zerfallen.

F. Kohlrausch[1]) schlägt für diese Vant' Hoff'sche Formel wiederum eine andere Form vor. Er bemerkt: „Die Formel, welche in der obigen Gestalt etwas unvermittelt auftritt, läßt sich in eine sehr übersichtliche Form bringen, wenn man sie schreibt:

$$\frac{C_j}{C_s} = \frac{\text{Konst.}}{C_s^{1/3}}.$$

Indem man weiter beachtet, daß $C^{1/3}$ die lineare Dichtigkeit der Moleküle oder $C^{1/3}$ den mittleren Abstand derselben r darstellt, erhält man:

$$\frac{C_i}{C_s} = r_s$$

Das wäre zweifellos eine überraschend einfache Beziehung.“ —

[1]) F. Kohlrausch, Zeitschr. f. Phys. Chem. vol. XVIII. p. 662.

Man ersieht, daß die Annahme einer Dissociation im Sinne der modernen Theorie mit dem fundamentalsten Gesetze der chemischen Energetik kollidirt. Ein solcher Zwiespalt mit thermodynamischen Principien tritt auch besonders frappant hervor, wenn wir die gasförmige Phase des Elektrolyten berücksichtigen.

Gemäß einer korrekten Energetik ist die gasförmige Phase einer Substanz der flüssigen vollkommen gleichwerthig, weil sie eben mit ihr im Gleichgewicht ist. Um also konsequent zu sein, müssen Nernst und Ostwald annehmen, daß z. B. bei reinem Wasser, welches keine Luft eingeschlossen enthält, der Dampfdruck der Hydroxylionen und Wasserstoffionen in dem über dem Wasser abgeschlossenen Dampfraum und im Wasser selbst gleich sein müssen. Es bestände also über dem Wasser ein elektrochemischer Gleichgewichtszustand zwischen elektrostatisch geladenen Hydroxylionen, Wasserstoffionen und -neutralen H_2O-Molekülen. Schließt man den Dampf von der Flüssigkeit ab und läßt dann den Dampf bei konstanter Temperatur sich ausdehnen, so ändert sich der Druck mit dem Volum in gesetzmäßiger Weise, welche durch den anfänglichen Druck des gesättigten Dampfes und durch die Gleichgewichtskonstante des Systems bestimmt ist. Letztere hätte aber gemäß Nernst und Ostwald den Werth:

$$K = \frac{p_1^2}{p_2}$$

wo p_1 den Partialdruck der Hydroxylionen und p_2 denjenigen der H_2O-Moleküle bedeutet.

Hingegen ist der Gleichgewichtszustand nach rein thermodynamischen Principien charakterisirt unter Zugrundelegung der chemischen Gleichung:

$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O$$

durch

$$K = \frac{p_1^3}{p_2^2}$$

wo p_1 den Druck des freien Wasserstoffs bedeutet und p_2 denjenigen der H_2O-Moleküle. Dissociation in Atome ist vernachlässigt. Nun ist offenbar die beobachtbare Aenderung des Volums mit dem Druck eine ganz andere, je nachdem die erstere oder die letztere Formel für die Konstante richtig ist. Also ist entweder die Nernst-Ostwald'sche, oder die thermodynamische Gleichung falsch. Wenn nun schon kein Physiker sich mit der Ausdehnung von geladenen gasförmigen Ionen befassen will, um so weniger wird er sich dazu verstehn, von der gewöhnlichen Auffassung der bei hohen Temperaturen sehr merklichen Zersetzung des Wassers in Wasserstoff und Sauerstoff abzugehn. Mit anderen Worten, er wird die erstere Formel von vornherein verwerfen. Ganz ähnliche Einwände lassen sich gegen die Annahme eines gasförmigen Systems aus geladenen Ionen und neutralen Molekülen über wässrigen Elektrolyten erheben. Bei geschmolzenen Elektrolyten ließe sich die Unrichtigkeit der Annahme der modernen Theorie leicht durch die Beobachtung der Aenderung des Druckes des Dampfes des geschmolzenen Salzes bei der Ausdehnung konstatiren und würde ganz sicher z. B. beim Zinkchlorid auf die Gleichung:

$$\frac{p_1^2}{p_2} = K$$

führen, anstatt auf diejenige, welche die moderne Theorie aufstellen müßte, nämlich

$$\frac{p_1^3}{p_2} = K$$

wo p_1 den Druck des Chlors und p_2 denjenigen des $Zn\,Cl_2$ bezeichnet.

$Zn + Cl_2 = ZnCl_2$ vs. $Zn + 2\,Cl = ZnCl_2$ (?)

Beiläufig sei bemerkt, daß die Gleichung

$$Zn + Cl_2 = Zn\,Cl_2$$

streng genommen nicht richtig ist, weil die Dissociation des Chlors in Atome nicht berücksichtigt ist. Bei der Ausdehnung des Zinkchloriddampfes, den wir vor der Ausdehnung natürlich von der Schmelze trennen, wird sich diese Dissociation um so stärker bemerkbar machen, je kleiner C in der Gleichung:

$$\frac{p_1^2}{p_2} = C$$

ist, wo p_1 den Partialdruck der Chloratome und p_2 denjenigen der Chlormoleküle bezeichnet.

Ist überhaupt die Annahme einer vermehrten Molekülzahl in elektrolytischen Lösungen erforderlich? Prüfen wir die Gründe, welche zu derselben geführt haben.

Zunächst fällt hier in die Waagschale, daß der osmotische Druck von gelösten Elektrolyten größer ist, als der Zahl der gelösten Moleküle entspricht.

Erklärt man den Druck von gelösten Substanzen für gleichwerthig mit einem Gasdruck, welcher von den gelösten Substanzen in dem vom Lösungsmittel ausgefüllten Raum ausgeübt wird, so wäre der thatsächlich bei Elektrolyten beobachtete Druck durch eine Vermehrung der Molekülzahl zu erklären. Die Beobachtungen von Gefrierpunktserniedrigungen, von Siedepunktserhöhungen, von Leitfähigkeiten — sofern letztere nämlich im Einklang mit den beiden ersteren sind — diese würden sämmtlich Bestätigungen einer elektrolytischen Dissociation sein.

Ist aber die stillschweigende Voraussetzung, daß der osmotische Druck nur von der Anzahl der in einem bestimmten Volum eines Lösungsmittels vorhandenen gelösten Moleküle abhängig sei, gerechtfertigt? — ist diese

Voraussetzung nicht höchst willkürlich, ja ist sie nicht geradezu falsch? Die Unzulässigkeit dieser Voraussetzung entspringt einer Nichtberücksichtigung der Aenderung, welche das Lösungsmittel durch den Vorgang der Lösung erfährt. Die meisten Elektrolyte krystallisiren mit Wasser. Wird also ein entwässerter Elektrolyt gelöst, so wird schon deshalb er beim Prozeß der Lösung Wasser aufnehmen. Es befinden sich also in gleichen Volumen elektrolytischer, wässeriger Lösung und reinen Wassers eine ungleiche Anzahl freier Wassermoleküle. Trennt man diese beiden Flüssigkeiten durch eine Membran, welche nur dem Wasser den Durchtritt gestattet, dann wird die Kraft, welche auf diese Membran wirkt, von zwei Ursachen herrühren. Die eine Ursache ist der Druck der gelösten Moleküle: und die zweite Ursache ist die Ungleichheit des Drucks der freien Wassermoleküle in den beiden Behältern. Beide Kräfte wirken in derselben Richtung, und die Folge ist, daß der beobachtbare Gesammtdruck größer ist, als der Anzahl der gelösten Moleküle entspricht. Beobachtungen, welche von Mendelejeff und Pickering gemacht wurden, deuten mit Entschiedenheit darauf hin, daß die Anzahl der von einem gelösten Elektrolyten aufgenommenen Wassermoleküle mit der Verdünnung zunimmt.

Da die Verbindung der Elektrolyte mit dem Lösungsmittel gemäß dem Massenwirkungsgesetz vor sich geht, so werden sich gewisse Gesetzmäßigkeiten bei der Zunahme des osmotischen Drucks mit der Verdünnung zeigen müssen. Man wird einwenden, daß, obgleich die von der modernen Theorie postulirten Beziehungen zwischen Leitfähigkeiten und Verdünnungen, welche durch das Massenwirkungsgesetz bestimmt sind, durch die Beobachtung nicht bestätigt werden, dennoch eine Anzahl von andern experimentellen

Thatsachen bekannt sind, welche die moderne Theorie stützen. Hierhin gehören die Erscheinungen der Löslichkeitsbeeinflussung durch Zusatz von gleichionigen Elektrolyten, die Beeinflussung der Verseifungsgeschwindigkeit der Ester durch Zusatz gleichkationiger Elektrolyte, die Beeinflussung der Leitfähigkeit eines Elektrolyten durch Zusatz eines anderen mit gemeinsamem Kation oder Anion. Es ist nun aber einleuchtend, daß man nur die naheliegende Annahme zu machen braucht, daß die Fähigkeit der Salzmoleküle sich mit den Wassermolekülen zu komplexen Verbindungen zu vereinigen von dem Metalle und der Säure einzeln abhängen; mit anderen Worten: wir haben es hier mit additiven Eigenschaften zu thun. E. Wiedemann[1]) bemerkte bereits treffend im Jahre 1888: „Solche additive Erscheinungen finden sich aber nicht nur bei sehr verdünnten Lösungen, sondern gerade ebenso bei ungelösten festen und flüssigen Körpern. Die Molekularwärme ist in vielen Fällen die Summe der Atomwärmen, das Molekularvolum die Summe der Atomvolumina, die Molekularrefraktion die Summe der Atomrefraktionen, der Molekularmagnetismus die Summe der Atommagnetismen etc. und doch kann man kaum behaupten, daß die festen Körper und die reinen Flüssigkeiten aus freien Atomen bestehn.“ E. Wiedemann schreibt die anormale Gefrierpunktserniedrigung der Elektrolyte einem Einflusse der gelösten Substanz auf den Grad der Polymerisation der Wassermoleküle zu. Es träte bei Lösung eines Elektrolyten im Lösungsmittel eine erhöhte Polymerisation ein, wodurch in der Gleichung für die Gefrierpunktserniedrigung:

$$E = \text{Konst} \frac{n_1}{n},$$

[1]) E. Wiedemann, Zeitschr. für phys. Chemie II 1888 p. 241 u. 242.

wo n_1 die Zahl der gelösten Moleküle und n die Zahl der Moleküle des Lösungsmittels bezeichnet, n verkleinert werde, so daß E einen höheren Werth erlange. Untersuchen wir nunmehr von unserem Standpunkte aus, welche Wirkung es haben muß, wenn wir zu einer gesättigten Lösung, z. B. von Strontiumsulfat einen Elektrolyten derselben Säure zusetzen, z B. Kaliumsulfat. Durch Zusatz dieses Salzes wird zweierlei bewirkt. Die Sulfatmoleküle nehmen an Zahl zu; die freien Wassermoleküle nehmen an Zahl ab, indem das Kaliumsulfat sich mit dem Wasser verbindet. Es sei nun der Gleichgewichtszustand zwischen hydratisirtem Strontiumsulfat, Strontiumsulfat und freien Wassermolekülen durch die Gleichung

$$K c_1 = c_2 c_3^x$$

charakterisirt.

x bedeutet die Anzahl von Wassermolekülen, welche ein Molekül Strontiumsulfat aufnehmen kann, c_1 ist die Konzentration der hydratisirten, c_2 der nicht hydratisirten Strontiumsulfatmoleküle; c_3 ist die Konzentration der freien Wassermoleküle. In Folge des additiven Verhaltens elektrolytischer Lösungen muß aber auch eine Gleichung bestehen:

$$K_1 a_1 = a_2 a_3^{x_1}$$

wo K_1 die Gleichgewichtskonstante, a_1 die Konzentration beliebiger hydratisirter Sulfatmoleküle, a_2 die Konzentration beliebiger, nicht hydratisirter, vom Metall unabhängig gedachter Sulfatmoleküle, a_3 die Konzentration der freien Wassermoleküle und x_1 die Anzahl von Wassermolekülen, welche ein Sulfatmolekül, wenn unabhängig vom Metall, aufnehmen würde. Vergrößert man nun a_2 — in verliegendem Falle durch Zusatz von Kaliumsulfat — so muß nach dem Massenwirkungsgesetz auch a_1 zunehmen und zwar in um so höherem Maße, je größer x_1 ist. Nun wirkt eine Zunahme von a_1 qualitativ gerade

so wie eine Zunahme von c_1. Das Gleichgewicht zwischen Salz und Lösung wird gestört und Strontiumsulfatmoleküle treten aus der Lösung aus. Aus Gefrierpunktsbestimmungen verschieden konzentrirter Lösungen desselben Elektrolyten folgt, daß bei wachsender Verdünnung die Zahl der hydratisirten Moleküle zunimmt, daß also im Allgemeinen die Aenderung der Anzahl der freien Wassermoleküle bei der Aenderung des Gleichgewichtszustandes ausschlaggebend ist. Fügt man daher einer mäßig verdünnten Chlorkaliumlösung mehr Salz zu, so nimmt das Verhältniß der hydratisirten Kaliumchloridmoleküle zu den nicht hydratisirten ab. Es ist aus unseren Ausführungen ersichtlich, daß dem Dissociationsgrad eines Elektrolyten hier das Verhältniß der hydratisirten Molekülen entspricht. Nennen wir den Zerfall der hydratisirten Moleküle in Wasser und nicht hydratisirte Moleküle Dissociation, so können wir den Satz aussprechen:

Bei zunehmender Verdünnung nimmt die Dissociation ab.

Da die molekulare Leitfähigkeit mit der Verdünnung zunimmt, so muß diese Leitfähigkeit von der relativen Zahl der hydratisirten Moleküle abhängen. Es bedarf wohl keines besonderen Hinweises auf die Thatsache, daß die anormale Größe des osmotischen Druckes bei unbeschränkter Verdünnung verschwindet bezw. sich dem normalen Werthe nähert, während gemäß der elektrolytischen Dissociationstheorie der osmotische Druck bei unendlich großer Verdünnung ein ganzes Vielfaches des normalen osmotischen Druckes ist. Unter normalem Druck verstehn wir den Druck, den die gelöste Substanz ausüben würde, wenn keine Association und keine Dissociation stattfände. Eine experimentelle Prüfung dieser Frage ist wegen der kleinen Werthe, welche der osmotische Druck bei großen Verdünnungen annimmt, nicht möglich.

Siebentes Kapitel.

Eine Kritik der Nernst'schen Gleichung elektromotorischer Kräfte.

Aufs innigste verwebt mit Vorstellungen über den Mechanismus der Stromleitung sind die Ansichten, welche die moderne Theorie der Elektrolyse über die elektromotorische Wirksamkeit der Ionen, über die Ausbildung von Potentialdifferenzen und insbesondere über die Arbeitsleistungen der Kette entwickelt hat. Man findet hier eine Anwendung richtiger thermodynamischer Prinzipien neben dem Gebrauch gewagter, lebensschwacher Hypothesen. Um die Größe elektromotorischer Kräfte zu bestimmen, wird zunächst versucht, diejenige maximale Arbeit zu berechnen, welche beim Uebergang des betrachteten chemischen Systems aus dem Anfangszustand in den Endzustand erzielbar ist. Diese Arbeit wird alsdann auf ein elektrochemisches Aequivalent bezogen und in elektrischem Maße ausgedrückt. Zur Arbeitsberechnung verwerthet die moderne Theorie den osmotischen Druck der geladenen Ionen, und ferner die bei der Lösung der Elektroden sich bethätigende elektrolytische Lösungstension. Unter Lösungstension versteht Nernst diejenige Tension, mit der ein Metall als geladenes Ion in Lösung zu gehen strebt. Dem Bestreben, in Lösung zu gehen, stellt sich der osmotische Druck der bereits in Lösung vorhandenen Ionen entgegen. Bezeichnet man mit Nernst die Lösungstension des Metalles mit P, den Druck der Kationen mit p, so können folgende Fälle eintreten: Ist $P < p$, so werden beim Einsenken des

Metalles einige Ionen in Lösung gehen, wodurch die Lösung positiv geladen wird und das Metall entsprechend negativ. Es bildet sich eine Doppelschicht aus, welche eine Kraftkomponente senkrecht zur Berührungsfläche liefern soll. (!) In Folge dieser Kraftkomponente sollen die in der Lösung befindlichen Ionen aus dem Elektrolyten zum Metall getrieben werden, entgegen der elektrolytischen Lösungstension. Wenn beide Kraftäußerungen sich aufheben, trete der Gleichgewichtszustand ein. Als schließliches Resultat bildet sich eine E. M. K. zwischen Metall und Flüssigkeit aus, welche unter geeigneten Verhältnissen, einen Strom in der Richtung von Metall zur Flüssigkeit veranlasse. Wenn $P < p$ finde in analoger Weise die Ausbildung einer entgegengesetzten Potentialdifferenz zwischen Metall und Flüssigkeit statt. Ist $P = p$, so soll die Potentialdifferenz gleich 0 sein. Da beim Stromdurchgang, wenn $P > p$ die geladenen Ionen von dem Druck, welcher der Lösungstension entspricht, auf den Druck gebracht werden, welcher in der Lösung herrscht, so muß derjenige Theil der E. M. K. der Kette, welche vom Metall herrührt, den Werth haben

$$\pi = \frac{4 \cdot 2 \, R \, T}{n} \log_e \frac{P}{p},$$

wo n die Anzahl der elektrochemischen Aequivalente im Grammmolekül der Metallionen. Das Nichtmetall der anderen Elektrode liefert einen analogen Ausdruck. Bei Konzentrationsketten ohne Ueberführung setzt Nernst die die E. M. K. proportional dem Verhältnisse der osmotischen Drucke in den beiden Lösungen.

Wir haben bereits auf Unverträglichkeiten der Dissociationstheorie mit der Thermodynamik hingewiesen. Diese Unverträglichkeiten werden potenzirt durch die

Entwicklung, welche diese Theorie durch Nernst erfahren hat. Die Darlegung der Art und Weise, wie sich die Potentialdifferenz zwischen Flüssigkeit und Metall ausbildet, ist schon sehr bedenklich. Ist $P > p$, „so erhält die Flüssigkeit eine positive Ladung". Senkt man in dieselbe Flüssigkeit eine zweite Elektrode, welche die Anionen des betreffenden Elektrolyten liefert, so müßte, wenn die Lösungstension dieser zweiten Elektrode größer ist als der Gegendruck der Ionen, eine Neutralisation der Ladungen stattfinden, weil durch das Eintauchen der zweiten Elektrode an und für sich die Flüssigkeit sich negativ laden muß. Ein Beschränken der Ladungen auf die Doppelschichten scheint mir nicht auszureichen; denn wenn sich die Doppelschichten nur durch Vermittlung der Flüssigkeiten bilden, indem nämlich nach Nernst und Ostwald die in der Flüssigkeit enthaltenen Ionen durch elektrostatische Anziehung zu den Elektroden hingezogen werden, so läßt sich nicht absehn, warum in dem von uns erwähnten Fall nicht auch die Ionen unter sich eine solche Anziehung ausüben sollten, daß die Doppelschichten gar nicht zu Stande kommen können. Noch schwerer wiegende Einwände gegen die Nernst'sche Theorie werden wir kennen lernen, wenn wir die allgemeinen Gleichungen für elektromotorische Kräfte abgeleitet haben werden.

Achtes Kapitel.

Chemische und elektrische Energie.

Um die maximale Energie, welche aus einer isothermen chemischen Reaktion zu erzielen ist, zu berechnen, machen wir vor allem von der Thatsache Gebrauch, daß diese Energie nur vom Anfangs- und Endzustand des chemischen Systems abhängt. Es kommt demgemäß darauf an, einen Weg zu finden, auf dem das System umkehrbar aus dem einen in den anderen Zustand übergeführt werden kann. Welche Arbeit aus einer isothermen Ueberführung eines einheitlichen, d. h. idealen Gases aus einem Anfangszustand in einen Endzustand zu gewinnen ist, ist bekannt. Hat z. B. ein Grammmolekül Gas bei der Temperatur T den Druck P und es soll in einen Zustand übergeführt werden, in welchem es bei derselben Temperatur den Druck P_1 besitzt, so wissen wir, daß hierbei die Arbeit

$$W = R\,T \log_e \frac{P}{P_1}$$

geleistet wird. Bei chemischen Systemen haben wir aber außer mit Gasen mit flüssigen und festen Substanzen zu thun. Diese Schwierigkeit ist aber nur eine scheinbare. Denn jeder feste und flüssige Körper ist im Gleichgewicht mit seiner gasförmigen Phase. Jeder feste und flüssige Körper sendet einen Dampf aus unter einem Druck, welcher Sättigungsdruck genannt wird. Weil der Dampf mit dem flüssigen Körper im Gleichgewicht ist, ist eine Zustandsänderung der einen Phase gleichwerthig einer Zustandsänderung der anderen Phase und deshalb brauchen wir

bei Berechnungen der maximalen Arbeit nur die gasförmige Phase zu berücksichtigen.

Das Problem, welches demgemäß zunächst in Frage kommt, ist die Berechnung der Arbeitswerthe, welche aus der Verbindung von zwei Gasen zu einem gasförmigen Produkt zu erzielen sind, oder was dasselbe bedeutet, welche aufzuwenden sind, um eine gasförmige Verbindung in ihre Bestandtheile zu trennen. Gemäß dem Massenwirkungsgesetz besteht eine gasförmige Verbindung nicht nur aus Verbindungsmolekülen, sondern außerdem immer aus unvereinigt gebliebenen Molekülen derjenigen Gase, aus welchen die Verbindung entstanden war. Wirkt z. B. Chlor auf Wasserstoff, so besteht das Reaktionsgemisch aus $H\,Cl$-Molekülen, aus Chlor und Wasserstoffmolekülen. Das freie Chlor und der freie Wasserstoff im Reaktionsgemisch sind zum Theil in Atome zerfallen; doch kann man diesen letzteren Zerfall oft vernachlässigen. Die einzelnen in einem Reaktionsgemisch vorhandenen Gase haben ihre eignen Theildrucke, welche von dem Gesammtdrucke abhängig und außerdem durch den Dissociationsgrad bestimmt sind. Das Gesetz, welches diese Abhängigkeit ausdrückt, ist das Massenwirkungsgesetz: Erhebt man die einzelnen Theildrucke der unvereinigt gebliebenen Gase zu Potenzen, deren Exponenten gleich sind den bezüglichen Molekülzahlen, mit denen sie an der Reaktion theilnehmen, so ist das Produkt der so potenzirten Theildrucke gleich dem Produkt aus den in analoger Weise potenzirten Theildrucken der Reaktionsprodukte multiplizirt mit einer Konstanten. Ein Beispiel wird dies erläutern. Wirkt Sauerstoff bei geeigneter Temperatur auf Kohlenoxydgas, so findet die Reaktion:

$$2\,CO + O_2 = 2\,CO_2$$

statt und das gebildete Gas — schlechthin Kohlensäure genannt — enthält Moleküle von CO_2 von CO und O_2.

Bezeichnen wir den Theildruck des Kohlenoxydgases mit p_1, denjenigen des unvereinigt gebliebenen Sauerstoffs mit p_2, den Theildruck des CO_2 mit p_3, so muß sein:

$$p_1^2 p_2 = K p_3^2.$$

p_1 ist hier zur zweiten Potenz erhoben, weil CO mit zwei Molekülen an der Reaktion theilnimmt. Auch p_3 erhält den Exponenten 2, weil zwei Moleküle gebildet werden. K ist eine bei konstanter Temperatur konstante Größe.

Wegen der hervorragenden Wichtigkeit des Massenwirkungsgesetzes sei in Folgendem ein strenger Beweis desselben gegeben. Eine korrekte Ableitung des Gesetzes ist um so nothwendiger, als sich leider in der diesbezüglichen Literatur unrichtige Ableitungen vorfinden, von denen die Nernst'sche durch einen schlimmen Verstoß gegen das Gesetz der Erhaltung der Energie gekennzeichnet ist.

Wir betrachten folgenden Vorgang.

Von den Dissociationsprodukten eines Gases, welches nach der chemischen Gleichung:

$$(46) \qquad m_1 A + m_2 B + m_3 C \cdots = m \varphi$$

gebildet ist und welches sich unter dem Drucke P_1 im Gefäße L befindet, werden solche Mengen, als m Grammmolekülen des in Zersetzung befindlichen Gases äquivalent sind, unter einem Minimum von Arbeitsleistung aus L ausgeschieden und auf atmosphärischen Druck gebracht, während das Gas in L durch geeignete Kolbenvorrichtung auf dem konstanten Druck P_1 gehalten wird. Alsdann komprimiren wir das Gas in L bis zum Drucke P_2 bei konstanter Temperatur. Nunmehr lassen wir die ausge-

schiedenen Gase bei konstanter Temperatur und maximaler Arbeitsleistung wieder in das Gefäß L zurücktreten. Zum Schlusse lassen wir das in L befindliche Gas sich wieder bei konstanter Temperatur bis zum früheren Druck P_1 ausdehnen. Der Anfangszustand ist wieder erreicht und da alle Vorgänge isotherm und umkehrbar waren, so muß die Summe der Arbeitsleistungen gleich null sein. Diese Arbeitsleistungen waren nun die folgenden: Zunächst wurden m_1 Moleküle von A von ihrem in L eingenommenen Partialdruck auf atmosphärischen Druck gebracht; m_2 Moleküle B vom Drucke p_2 auf atmosphärischen Druck; m_3 Moleküle von C von ihrem Theildruck p_3 auf atmosphärischen Druck u. s. w. Dabei wurde gemäß den Gasgesetzen die Arbeit:

$$(47) \quad m_1\, RT \log_e \frac{1}{p_1} + m_2\, RT \log_e \frac{1}{p_2} \cdots m_n\, RT \log \frac{1}{p_n} + W_a$$

oder:

$$(48) \qquad RT \log_e \frac{1}{p_1^{m_1}\, p_2^{m_2}\, p_3^{m_3} \cdots p_n^{m_n}} + W_a$$

geleistet, wo W_a die durch Aenderung der Molekülzahl entstehende Arbeit bedeutet.

Beim Verschwinden der Moleküle aus L wurde an dem Gase die Arbeit geleistet:

$$(49) \quad w_1 = RT\,[x_1\,(m_1 + m_2 \cdots + m_n - m) + m],$$

wo x_1 den Dissociationsgrad bezeichnet und die eckige Klammer die Gesammtzahl s der durch Dissociation von m Molekülen q. entstandenen Moleküle. Durch das Entstehn der ausgeschiedenen Gase wird gegen die Atmosphäre die Arbeit:

$$(50) \qquad w_2 = RT\,(m_1 + m_2 + m_3 \cdots m_n)$$

geleistet.

Daher ist die gesammte bei der Ausscheidung **geleistete** Arbeit:

$$(51)\qquad W_g = RT \log_e \frac{1}{p_1^{m_1} p_2^{m_2} p_3^{m_3} \cdots p_n^{m_n}} - RT[x_1(m_1 + m_2 \cdots m_n - m) + m] + RT(m_1 + m_2 \cdots m_n).$$

Ganz analog ist die beim Einströmen der Gase in das Gefäß L, nachdem der Druck P_2 hergestellt war, **gewonnene** Arbeit

$$(52)\qquad W_h = RT \log_e \frac{1}{p'^{m_1}_1 p'^{m_2}_2 p'^{m_3}_3 \cdots p'^{m_n}_n} - RT[x_2(m_1 + m_2 \cdots m_n - m) + m] + RT(m_1 + m_2 \cdots m_n).$$

Die algebraische Summe der bei der Kompression des in L verbliebenen Gases von P_1 bis P_2 geleisteten Arbeit und der späteren bei der Ausdehnung von P_2 bis P_1 gewonnenen Arbeit ist offenbar gleichwerthig einer Ausdehnungsarbeit, welche eine solche Menge Gases leistet, als m Molekülen von φ äquivalent sind. Ist diese Arbeit W_i, wo W_i eine gewonnene Arbeit bedeutet, so muß nach obiger Erwägung, wenn wir den gewonnenen Arbeiten ein positives und den geleisteten Arbeiten ein negatives Vorzeichen geben, sein:

$$(53)\qquad W_h - W_g + W_i = O$$

oder, wenn wir die Werthe aus (51) und (52) einsetzen:

$$(54)\qquad W_i = RT \log_e \frac{p'^{m_1}_1 p'^{m_2}_2 \cdots p'^{m_n}_n}{p_1^{m_1} p_2^{m_2} \cdots p_n^{m_n}} + RT(x_2 - x_1)(m_1 + m_2 \cdots m_n - m)$$

dW_i ist alsdann:

$$(55)\qquad dW_i = RT(-d \log_e p'^{m_1}_1 p'^{m_2}_2 p'^{m_3}_3 \cdots p'^{m_n}_n) + RT(m_1 + m_2 + \cdots - m_n - m)\,dx$$

oder wenn wir setzen:

$$(56) \qquad (m_1 + m_2 \cdots m_n - m)\, x + m = s$$

$$(57) \qquad d\, W_i = RT\,(-d \log_e p'^{m_1}_1\, p'^{m_2}_2 \cdots p'^{m_n}_n) + RT\, d\, s.$$

Wenn wir nunmehr berücksichtigen, daß die Partialdrucke der einzelnen in L enthaltenen Molekülgattungen sich zum Gesammtdruck verhalten, wie die Zahlen der von jeder Molekülgattung anwesenden Moleküle zur Gesammtzahl der in L vorhandenen Moleküle, so können wir setzen:

$$(57a) \qquad \frac{P m_1 x}{s} = p_1; \qquad \frac{P m_2 x}{s} = p_2 \text{ etc.}$$

und (57) nimmt die Form an:

$$(58) \quad d\, W_i = RT \left\{ -d \log_e \left[\left(\frac{P m_1 x}{s} \right)^{m_1} \left(\frac{P m_2 x}{s} \right)^{m_2}_{\cdots} \right] \right\} + RT\, d\, s.$$

Andererseits finden wir für $d\, W_i$ einen Werth, wenn wir die elementare Ausdehnung von einer m Gramm-Moleküle von φ äquivalenten Menge des dissociirten unter dem Drucke P_2 befindlichen Gases berechnen. Die Anzahl von Gasmolekülen, welche sich in dieser Menge befindet, ist nämlich nach (56):

$$(m_1 + m_2 \cdots m_n - m)\, x + m = s.$$

Bezeichnen wir das Volum der Gasmenge mit V, so ist:

$$(59) \qquad PV = RT\,[x\,(m_1 + m_2 \cdots m_n - m) + m]$$

also $d\, W_i = P\, d\, V$.

Daher:

$$(60) \qquad d\, W_i = RT\, d\, s - \frac{d\, P}{P}\, s\, RT.$$

Damit also $d\, W_i$ gleich dem in (58) angegebenen Werthe sei, muß sein:

$$(61) \qquad s\frac{dP}{P} = d\log_e\left[\left(\frac{Pm_1 x}{s}\right)^{m_1}\left(\frac{Pm_2 x}{s}\right)^{m_2}_{\cdots}\right]$$

$$s\frac{dP}{P} = (m_1 + \cdots m_n)\frac{dP}{P} + (m_1 + \cdots m_n)\frac{dx}{x} - ds\frac{(m_1 + m_2 \cdots m_n)}{s}$$

$$\frac{dP}{P} = \frac{-(m_1 + m_2 \cdots m_n)\, m\, dx}{x\,[(m_1 + m_2 \cdots m_n - m)\,x + m]\,(m_1 + \cdots m_n - m)(1 - x)}$$

$$\frac{dP}{P} = -\frac{m\,dx}{(m_1 + \cdots m_n - m)\,x(1-x)} - \frac{m\,dx}{x[(m_1 \cdots + m_n - m)x + m]}$$

$$\frac{dP}{P} = \frac{(m_1 + \cdots m_n - m)\,dx}{(m_1 \cdots m_n - m)\,x + m} - \frac{(m_1 + \cdots m_n)\,dx}{(m_1 \cdots m_n - m)\,x}$$

$$- \frac{m\,x\,dx}{(m_1 + \cdots m_n - m)(1 - x)}.$$

Durch Integriren ergiebt diese Gleichung:

$$(61a) \quad P = K\,s\,x^{-\frac{m_1 + \cdots + m_n}{m_1 + \cdots m_n - m}}(1-x)^{\frac{m}{m_1 + \cdots + m_n - m}}$$

für K können wir setzen:

$$K = K_1\left(m_1^{-m_1}\, m_2^{-m_2} \ldots m_n^{-m_n}\, m^m\right)^{\frac{1}{m_1 + m_2 \cdots m_n - m}}$$

also:

$$(62) \quad \left(\frac{Pm_1 x}{s}\right)^{m_1}\left(\frac{Pm_2 x}{s}\right)^{m_2}_{\cdots} = K_1\left(\frac{Pm(1-x)}{s}\right)^{m}$$

oder

$$(63) \qquad p_1^{m_1}\, p_2^{m_2} \ldots p_n^{m_n} = K_1\, p_m^{\ m}$$

und dies ist das Massenwirkungsgesetz.

Es wird nützlich sein, die Ableitung des Massenwirkungsgesetzes, welche Nernst gegeben hat, zu erörtern. (Nernst. Theor. Chem., pg. 510—512.) Nernst betrachtet folgenden Vorgang: In ein Gefäß, an welchem halbdurchlässige Wände angebracht sind, und in welchem ein in Dissociation sich befindliches Gas enthalten ist, läßt Nernst

die gasförmigen Dissociationsprodukte unter maximaler Arbeitsleistung einströmen, während er gleichzeitig genau äquivalente Mengen der unzersetzten Moleküle dem Reaktionsgemisch entzieht. Die hierbei geleistete Arbeit F setzt er dann gleich einem Werthe, welcher bei Verwendung der von uns angewandten Symbole folgende Form annimmt:

$$F = - RT \log_e \frac{p_1^{m_1} p_2^{m_2} \cdots p_n^{m_n}}{p_m^{m}}.$$

Für den in der Gleichung vorkommenden Quotienten setzt er:

$$\frac{1}{K}.$$

Nernst bemerkt dann, daß K eine Konstante sein müßte, weil das Reaktionsgemisch während des Vorganges unverändert geblieben wäre, und weil die geleistete Arbeit, also auch F von dem Druck des dissociirten Gases nicht abhänge. Nernst erhält so die Gleichung der Reaktionsisotherme, welche mit unsern Symbolen zu schreiben wäre:

$$K = \frac{p_m^{m}}{p_1^{m_1} p_2^{m_2} \cdots p_n^{m_n}}.$$

Die Nernst'sche Ableitung ist aus zwei Gründen unzulässig. Zunächst hat Nernst die durch Aenderung der Molekülzahl entstehende Arbeitsleistung ausgelassen. In der von uns entwickelten Gleichung hat diese den Werth:

$$RT(1 - x)(m_1 + m_2 + \cdots m_n - m).$$

Schwerer wiegend ist die offenbare Unverträglichkeit des von Nernst beschriebenen Vorgangs mit der Thermodynamik. Es ist nämlich unmöglich, aus dem Reaktionsgemisch die unzersetzten Moleküle, ohne daß dieselben zerfallen, zu entfernen. Denn gäbe es unzersetzte Moleküle — Nernst will dieselben schnell dem Reaktions-

gemisch entziehen „und in einen Zustand bringen, in welchem die Dissociation nicht mehr stattfindet“, z. B. in ein „nicht dissociirendes Lösungsmittel“ — so könnte man die Dissociationsprodukte unter maximaler Arbeitsleistung mittels halbdurchlässiger Wände in das Gefäß einströmen lassen, und erzielte dann auf diese Weise unendlich große Arbeitswerthe, weil eben der Dissociationsgrad des Gases und infolge dessen die Partialdrucke der Dissociationsdrucke gleich 0 sind. Die Schaffung unendlich großer Arbeitswerthe ist aber gleichbedeutend mit der Verwendung eines perpetuum mobile, dessen glückliche Beseitigung man der Aufstellung des Gesetzes von der Erhaltung der Energie verdankt. Es ist daher eine Verkennung der Postulate der Thermodynamik, wenn Nernst bemerkt (l. c. pg. 512): „Giebt man nur die Möglichkeit zu, daß man schnell genug zu operiren vermag, so ist der beschriebene Vorgang in allen Fällen realisirbar und wir finden das Gesetz der Massenwirkung als ein strenges Postulat der Thermodynamik.“

Kehren wir nunmehr zu der Gleichung (51) zurück, und versuchen wir, dieselbe auf elektrochemische Arbeitsleistungen anzuwenden. Zunächst fällt der durch Abnahme des Gesammtvolums entstehende Arbeitswerth:

$$RT[x_1(m_1 + m_2 + \cdots m_n - m) + m]$$

fort, weil das Volumen eines Elektrolyten als merklich konstant bezeichnet werden kann. Die gegen die Atmosphäre geleistete Arbeit, nämlich

$$RT(m_1 + m_2 + \cdots m_n),$$

die dadurch entsteht, daß die elektrolytisch ausgeschiedenen Stoffe bei ihrer Ausscheidung die atmosphärische Luft verdrängen, ist ganz analog einer bei einer Verdampfung auf Kosten der Wärme der Umgebung geleisteten Arbeit.

Sie kann nicht auf Kosten der elektrischen Kräfte geleistet werden. Wird z. B. Chlor bei der Elektrolyse von geschmolzenem Bleichlorid ausgeschieden, so besteht die Arbeit der elektrischen Kräfte darin, das im Elektrolyten enthaltene freie Chlor von seinem Theildrucke, welcher dem im gesättigten Dampfe des geschmolzenen Elektrolyten eingenommenen Theildruck gleich ist, zunächst an den Elektroden auf einen Druck zu bringen, welcher eben genügt, um den an dem betreffenden Punkte der Elektrode in der Flüssigkeit herrschenden Druck, welcher etwas mehr als eine Atmosphäre betragen wird, zu überwinden. Alsdann wird das in der Elektrode gewissermaßen gelöste, also nicht gasförmige Chlor frei werden und unter Blasenbildung entweichen, wobei aus zwei Ursachen Wärmeabsorption stattfindet; zunächst dadurch, daß das Chlor den Gegendruck der Atmosphäre überwindet und ferner, weil die Cohäsionskräfte überwunden werden. Es bleibt also für die elektrischen Kräfte eine Arbeitsleistung übrig, welche den Werth annimmt:

$$E = RT \log_e \frac{\pi}{p^2} \tag{64}$$

wo π der Dampfdruck des Bleies und p der Theildruck des Bleidampfes in der Schmelze ist. Demgemäß wäre die maximale elektrische Energie, welche bei einem elektrochemischen Vorgange gewonnen werden kann, von der maximalen Gesammtenergie verschieden, wenn bei dem Vorgange Arbeit gegen die Atmosphäre geleistet wird. Dies tritt stets ein, wenn Gase ausgeschieden werden. Aus unserer Betrachtung ergiebt sich ferner, daß elektrische Energie nur dann aus chemischer Energie entstehen kann, wenn die Dampfdrucke oder Gasdrucke derjenigen Substanzen, auf deren Reaktion die Umwandlung beruht, eine Aenderung erleiden. Die Ausdehnung eines Gases

unter konstantem Druck kann in einem elektrochemischen System nicht direkt elektromotorisch wirksam sein. Sind zwei Phasen eines Körpers miteinander im Gleichgewicht, so kann eine Abnahme der einen Phase auf Kosten der andern zur Erzeugung elektrochemischer Energie nicht verwerthet werden. Es bedarf wohl keines besonderen Hinweises darauf, daß die Thatsache einer nicht vollkommenen Umwandelbarkeit der chemischen Energie in elektrische, nichts an der Umkehrbarkeit der elektrochemischen Vorgänge ändert. Derjenige Theil, welcher nicht in elektrische Energie umgewandelt wird, erscheint als umkehrbare Wärme im Innern des Elements. Ist die bei einem bestimmten chemischen Umsatze zu gewinnende elektrische Energie bekannt, so läßt sich die entsprechende maximale E. M. K. leicht ableiten. Nach Faraday ist nämlich die Elektrizitätsmenge, welche zur Ausscheidung einer bestimmten Menge einer Substanz erforderlich ist, eine bestimmte Größe. Geht die Einheit der Elektrizitätsmenge durch ein Element, so wird ein bestimmter Betrag der Substanz zersetzt, welcher das elektrochemische Aequivalent der Substanz genannt wird. Die maximale Arbeitsleistung ist der Quantität der ausgeschiedenen Substanz proportional, und daher ist die beim Durchgang eines Coulomb geleistete elektrische Arbeit gleich der in elektrischem Maße ausgedrückten Ausscheidungsarbeit, bezogen auf ein elektrochemisches Aequivalent. Werden m_1 Grammmoleküle eines Metalles A abgeschieden und dabei auf den Druck π_1 gebracht, und gleichzeitig m_2 Moleküle eines Nichtmetalles auf den Druck π_2 gebracht, so beträgt die Ausscheidungsarbeit in Grammkalorien:

$$W = RT \log_e \left(\frac{\pi_1}{p_1}\right)^{m_1} \left(\frac{\pi_2}{p_2}\right)^{m_2} \ldots \tag{65}$$

oder in elektrischem Maße

(66) $$W_e = 4{,}2\,RT \log_e \left(\frac{\pi_1}{p_1}\right)^{m_1} \left(\frac{\pi_2}{p_2}\right)^{m_2} \ldots,$$

und sind r elektrochemische Aequivalente in m Gramm-Molekülen des Körpers A enthalten, so ist die beim Durchgang eines Coulomb geleistete und im elektrischen Maße ausgedrückte Arbeit:

(67) $$W_e = 4{,}2\,\frac{RT}{r} \log_e \left(\frac{\pi_1}{p_1}\right)^{m_1} \left(\frac{\pi_2}{p_2}\right)^{m_2} \ldots.$$

Dieser Werth von W_e repräsentirt die E. M. K.

Für $\frac{4 \cdot 2}{r}$ können wir auch setzen:

(68) $$\frac{4 \cdot 2}{r} = \frac{1}{23040\,n}$$

wo n die in m_1 Gramm-Molekülen enthaltenen elektrochemischen Aequivalente derjenigen Molekülart bedeutet deren Partialdruck im Elektrolyten p_1 beträgt, oder was dasselbe: wo n diejenige Anzahl von elektrochemischen Aequivalenten bedeutet, welche in m_2 Molekülen der mit dem Theildruck p_2 am elektrochemischen Gleichgewichte theilnehmenden Molekülart enthalten sind u. s. w.

Ein Beispiel möge die Anwendung dieser Gleichung erläutern. Es soll die Maximale E. M. K. bestimmt werden, welche aus der Verbindung von Kohlenoxyd und Sauerstoff zu erzielen ist. Bekanntlich steht dieses Problem in naher Beziehung zu dem technisch wichtigen Problem der Umwandlung der potentiellen Energie der Kohle in elektrische Energie. Diese Aufgabe, welche schon seit längerer Zeit die Techniker und Elektrochemiker beschäftigt hat, erhielt durch Ostwald neue Anregung, wenn auch weder in theoretischer noch praktischer Hinsicht eine Förderung. Die Vereinigung der Gase erfolgt nach der Gleichung:

$$2\,CO + O_2 = 2\,CO_2.$$

Stehen die reagirenden Gase ursprünglich unter atmosphärischem Druck, so nimmt in der Gleichung (67) π_1 und π_2 den Werth eins an. Es bleiben also p_1 und p_2 zu bestimmen.

Aus der Angabe von Deville, welche durch die Arbeiten Le Chateliers gestützt wird, nämlich, daß bei 3000° C. der Bruchtheil der dissociirten Kohlensäure 40 Procent beträgt, hat Verfasser berechnet, daß bei 0° C. der Bruchtheil des zersetzten Gases $\frac{1{,}58}{10^{34{,}86}}$ ausmacht, wenn die Kohlensäure bei der angegebenen Temperatur sich unter atmosphärischem Druck befindet. Es ist daher $\frac{1{,}58}{10^{34{,}86}}$ der Partialdruck p_1 des Kohlenoxydgases in der Kohlensäure. Sauerstoff und Kohlenoxyd sind in äquivalenten Mengen zugegen. Es muß daher der Theildruck p_2 des Sauerstoffs halb so groß sein wie p_1. Die Zahl der Moleküle, mit denen Kohlenoxyd an der Reaktion theilnimmt, ist 2, also $m_1 = 2$. Sauerstoff nimmt mit einem Molekül an der Reaktion theil; daher $m_2 = 1$. Ferner ist $n = 4$, weil 2 Moleküle von Kohlenoxyd 4 freie Valenzen besitzt. Die E. M. K., welche zu gewinnen ist, nimmt demgemäß durch Einsetzung der angegebenen Werthe in der Gleichung (67) die Form an:

$$(69) \qquad W_e = \frac{273 \cdot 1{,}98}{4 \cdot 23040} \log_e \left(\frac{10^{34{,}86}}{1{,}58}\right)^2 \left(\frac{10^{34{,}86}}{2 \times 1{,}58}\right)$$

$$W_e = 1.41 \text{ volt.}$$

Wünschen wir den Werth der E. M. K. für 18° C., so können wir zu der Berechnung dieses Werthes die Helmholtz'sche Gleichung (32) anwenden. Wir nehmen die Wärmetönung der Reaktion:

$$2\,CO + O_2 = 2\,CO_2$$

zwischen 0° und 18° C. als konstant gleich 68.000 Grammcalorien an. Die Wärmetönung für ein elektrochemisches

Aequivalent Kohlenoxyd beträgt in Voltcoulombs ausgedrückt: 1,476.

Daher nach Gleichung (32)

$$1 \cdot 41 = 1 \cdot 476 + 273 \frac{dE}{dT}$$

$$\frac{dE}{dT} = -\frac{0{,}066}{273}.$$

Es nimmt daher die E. M. K. bei einer Temperaturzunahme von 1° C. um diesen Betrag ab. Dann ist die Kraft eines Elementes, welches bei 18° C arbeitet 1,406 (siehe Vortrag des Verfassers Frankl. Institute März 1895). Es sei übrigens bemerkt, daß vorstehende Rechnung die erste ist, welche sich auf einen wirklichen chemischen Vorgang im engeren Sinne bezieht. Nernst hat allerdings in seinem Lehrbuche der theoretischen Chemie dieselbe Aufgabe andeutungsweise behandelt. Er setzt nämlich:

$$2\,CO + O_2 = 2\,CO_2 + F.$$

Doch wie wir gesehen haben, ist F gar nicht der E. M. K. proportional.

Unter Berücksichtigung der Thatsache, daß jeder flüssigen Phase, ebenso wie jeder festen eine gasförmige entspricht, können wir Gleichung (67) immer anwenden.

Bei der Elektrolyse geschmolzener Verbindungen sind die Verhältnisse wohl am leichtesten zu erfassen. Zur Berechnung der zur Elektrolyse von Bleichlorid nöthigen E. M. K. wäre zunächst der Dampfdruck der Schmelze zu messen. Außerdem wäre der Dissociationsgrad x dieses Dampfes in Erfahrung zu bringen. Alsdann wären die Partialdrucke der im Dampfe anwesenden unvereinigten Chlormoleküle und Bleiatome bekannt, weil ja, wenn P der Dampfdruck des gesättigten Bleichloriddampfes, der

Theildruck des unvereinigten Chlorgases p_1 sein müßte nach (57a)

$$p_1 = \frac{P x}{1 + x} = \frac{P m_1 x}{s}.$$

Ist ferner der Dampfdruck des geschmolzenen Bleies bei der Temperatur der Schmelze π, so ist die E. M. K. nach Gleichung (67)

$$E = \frac{R T}{23040 \times 2} \log_e \frac{(1 + x)^2 \pi}{x^2 P^2}.$$

Es ist einleuchtend, daß wir bei bekannter E. M. K., bei bekanntem Dampfdruck und Dissociationsgrad die Dampfspannung des geschmolzenen Bleies berechnen können.

Bei festen Elektrolyten sind die Verhältnisse ganz analog. Allerdings treffen wir auf die Schwierigkeit, daß die Dampfdrucke experimentell schwerlich zu bestimmen sind, ebenso wie die Zersetzungsgrade

Die Bestimmung der zur Elektrolyse gesättigter Lösungen erforderlichen E. M. K. fällt zusammen mit der Bestimmung der zur Zersetzung fester Salze nöthigen Kraft, weil ein festes Salz mit der Lösung im Gleichgewicht ist und die Lösung wiederum mit dem Dampfe des festen Salzes. Betrachten wir z. B. den Gleichgewichtszustand einer gesättigten Lösung von Bleichlorid. Der Raum über der Lösung sei abgeschlossen und enthalte außer einem Krystall von Chlorid, welchen wir uns im Dampfraum suspendirt denken, nur den Dampf der Lösung. Das System ist im Gleichgewicht. Der Dampfraum über der Lösung enthält außer den durch Verbindung mit dem Wasser erzeugten Molekülkomplexen $Pb\,Cl_2$, Cl und Pb in Dampfform; denn da sämmtliche feste Körper ihren Dampfdruck haben, so kann der Krystall nur dann mit seiner Umgebung im Gleichgewicht sein, wenn die Partial-

drucke der im Dampfraum vorhandenen Moleküle dieselben sind, wie diejenigen, unter welchen er diese Moleküle als Dampf auszusondern strebt. Gemäß dem Henry-Dalton'schen Gesetze sind ferner die im Dampfraum anwesenden Molekülgattungen mit denselben in der Flüssigkeit enthaltenen Molekülen im Gleichgewicht; d. h. die Gase des Dampfraums haben dieselben Drucke wie dieselben Gase im gelösten Elektrolyten. Hieraus ergiebt sich, daß die zur Elektrolyse erforderliche Kraft proportional sein muß der Arbeit, die aufzuwenden ist, um die im Dampfraum befindlichen Chlor- und Blei-Moleküle durch einen geeigneten Mechanismus vermittelst halbdurchlässiger Wände auszuscheiden bezw. auf ihren im Ausscheidungszustand eingenommenen Druck zu bringen.

Es ergiebt sich unmittelbar aus unseren Ueberlegungen, daß die E. M. K., welche zur Elektrolyse von gesättigten Lösungen desselben Salzes in verschiedenen Lösungsmitteln erforderlich ist, vom Lösungsmittel unabhängig sein muß, wie vom Verfasser (siehe Chem. Zeitung, 4. Januar 1896) zuerst gezeigt wurde. Dies gilt zunächst nur für Salze, welche ohne Lösungsmittel krystallisiren.

Offenbar sind die Drucke, unter welchen der Bleichloridkrystall die einzelnen Molekülgattungen, welche in seinem Dampfe enthalten sind, vom Lösungsmittel unabhängig und deshalb muß dann auch die zur Ausscheidung nöthige Kraft vom Lösungsmittel unabhängig sein. Der experimentelle Beweis dieses von mir gefundenen Gesetzes wurde später von R. Luther veröffentlicht. In der Zeitschrift für physik. Chemie bringt er folgende Versuchsresultate:

	0 %	10 %	20 %	30 %	40 %	50 %
	Hg / Hg_2SO_4 gegen gesättigtes $ZnSO_4$ / Zn					
Aethylalk	1,425	1,423	—	1,422	—	1,418
Methylalk	1,425	1,425	—	1,421	—	1,420
	Hg / Hg_2SO_4 gegen gesättigtes $CdSO_4$ / Cd					
Aethylalk	1,060	1,055	—	1,055	—	1,058
Methylalk	1,060	—	1,057	—	1,055	1,055
	Hg / Hg_2SO_4 gegen gesättigtes $CuSO_4$ / Cu					
Aethylalk	0,359	0,361	—	0,359	—	0,355
Methylalk	0,359	—	0,358	—	0,355	0,353

Es ist übrigens zu bemerken, daß Unabhängigkeit vom Lösungsmittel streng genommen nur für solche Salze gilt, welche ohne Lösungsmittel krystallisiren.

Neuntes Kapitel.

Ueber Konzentrationsketten.

Bei der Kritik der Theorie der elektrolytischen Dissociation wurde darauf hingewiesen, daß durch die Verdünnung einer konzentrirten Lösung eine Vermehrung der Anzahl der hydratisirten Salzmoleküle eintrete. Da nun eine wässerige Lösung mit demselben Rechte eine Lösung des Elektrolyten in Wasser repräsentirt, wie eine Lösung des Wassers im Elektrolyten, so folgt ohne weiteres, daß wir zweierlei Arten von osmotischem Druck unterscheiden müssen, nämlich den osmotischen Druck der Wassermoleküle — dieser würde beobachtbar sein, wenn wir die konzentrirtere Salzlösung von der verdünnten durch eine Membran trennen, welche nur für die Salzmoleküle durchlässig ist — und den osmotischen Druck der Salzmoleküle, welch letzterer beobachtbar sein wird, wenn wir zwei verschieden konzentrirte Lösungen durch eine Membran trennen, welche nur für Wasser durchlässig ist. Offenbar können in einem Liter einer Lösung, wie wir bereits früher angedeutet haben, nicht ebensoviel Wassermoleküle als gegenwärtig angenommen werden, wie in einem Liter reinen Wassers, indem eben ein Theil der Wassermoleküle sich mit dem gelösten Salze vereinigt hat. Haben wir nun zwei Lösungen desselben Elektrolyten von verschiedener Konzentration, so ist ersichtlich, daß wir zur Berechnung der Arbeit, die gewonnen wird, wenn ein elektrochemisches Aequivalent umkehrbar aus

einer Lösung in die andere gebracht wird, nicht ohne weiteres die osmotischen Druckunterschiede der Wassermoleküle in den beiden Lösungen vernachlässigen dürfen. Kännten wir den osmotischen Theildruck der Salzmoleküle und kännten wir außerdem die gesetzmäßige Aenderung dieses Theildrucks mit der Verdünnung — und damit wäre dann auch die Aenderung des osmotischen Drucks des Wassers bekannt — so würden wir die Arbeit der Ueberführung eines elektrochemischen Aequivalentes berechnen können. Wir könnten, um eine solche umkehrbare Ueberführung zu erzielen, ein elektrochemisches Aequivalent aus der konzentrirteren Lösung elektrolytisch ausscheiden, und die ausgeschiedenen Bestandtheile sich in der verdünnten Lösung wieder vereinigen lassen. Bei dieser Ausscheidung und Wiedervereinigung wäre durch irgend ein Mittel die Konzentration der Lösungen konstant zu halten. Einen andern Weg der Ueberführung haben wir bereits bei einer Wiedergabe der Helmholtz'schen Arbeit über Konzentrationsketten erörtert. Bei der elektrochemischen Ueberführung treten dann Schwierigkeiten für die Berechnung auf, wenn die Anordnung der Kette eine solche ist, daß Diffusionskräfte zu berücksichtigen sind. Von diesem Fall wollen wir einstweilen absehn. Von den erwähnten Methoden der Ueberführung muß die Helmholtz'sche als die sicherste und wissenschaftlichste betrachtet werden, weil die Dampfspannungen von Lösungen als Funktionen der Verdünnung besser bekannt sind, als die Aenderung des osmotischen Drucks mit der Verdünnung. — Eine eigenthümliche Art von Konzentrationsketten bietet sich dar, wenn wir zwei Lösungen desselben Elektrolyten in verschiedenen Lösungsmitteln gegeneinander schalten. Die Anordnung der Ketten sei eine solche, daß die Komplikationen, welche von einer

verschieden schnellen Fortführung der ausscheidbaren Substanzen herrühren, fortfallen. Verfasser hat zuerst die E. M. K. derartiger Ketten berechnet. (Chemik. Zeit. 4. Jan. 1896.) Gegeben die Löslichkeit eines ohne Krystallwasser krystallisirenden Elektrolyten in Wasser und in Alkohol. Welches ist die elektromotorische Kraft, die bei Gegeneinanderschaltung einer beliebigen konzentrirten wässrigen Lösung gegen eine beliebig konzentrirte alkoholische Lösung bei Verwendung des Metalles des Elektrolyten als Elektroden erzielt werden kann?

Offenbar muß die bei der elektrochemischen Ueberführung eines Aequivalentes des Salzes aus der einen in die andere Lösung auf zu bietende Arbeit von der Art und Weise dieser Ueberführung unabhängig sein. Man braucht nur an die isotherme Ausdehnungsarbeit eines Gases zu denken, um die Richtigkeit hiervon zu erkennen. Dehnt ein Gas sich vom Volum v_1 bis zum Volum v_2 aus, so kann ich das Volumen des Gases alle möglichen Werthe kontinuirlich durchlaufen lassen, wenn dann das Endvolumen v_2 ist, so ist die isotherme Arbeit, bezogen auf ein Grammmolekül immer:

$$W = R\,T \log_e \frac{v_2}{v_1}$$

Die kontinuirlichen Aenderungen, welche wir mit einem Aequivalent des Salzes vornehmen, um es unter maximaler Arbeitsleistung aus der alkoholischen in die wässrige Lösung überzuführen, seien nun folgende. Zunächst bringen wir ein Aequivalent des in der alkoholischen Lösung befindlichen Salzes, welches die Konzentration c_1 haben möge, auf die Konzentration l, einer bei der betreffenden Temperatur gesättigten alkoholischen Lösung. Die hierbei zu leistende Arbeit können wir nach der von v. Helmholtz zuerst angewandten Methode berechnen, wenn

wir die Aenderung der Dampfspannung der alkoholischen Lösung mit der Verdünnung kennen. Wir können diese Arbeit auch berechnen, wenn wir die Abhängigkeit des osmotischen Drucks von der Konzentration kennen. Ist nämlich der osmotische Druck eine bekannte Funktion der Konzentration, so kann gesetzt werden

$$p = f(c).$$

Und wie leicht zu übersehn, nimmt dann die bei Ueberführung eines elektrochemischen Aequivalentes aus der alkoholischen Lösung von der Konzentration c_1 in eine solche von der Konzentration l geleistete Arbeit in elektrischem Maße den Werth an:

$$\pi = \frac{4,2}{n} \int_{c_1}^{l} f(c)\, d\,v,$$

wo n die Anzahl der in einem Grammmolekül enthaltenen elektrochemischen Aequivalente des betreffenden Salzes bedeutet. Mit v bezeichnen wir das Volum, in welchen ein Grammmolekül des Salzes gelöst ist. Gemäß der Definition ist $v = \frac{1}{c}$. Dies gestattet, zu setzen:

$$\pi_1 = \frac{4,2}{n} \int_{l}^{c_1} f(c)\, c^{-2}\, d\,c.$$

Die freie Energie des nunmehr in der gesättigten alkoholischen Lösung befindlichen elektrochemischen Aequivalentes ist identisch mit der freien Energie derselben Gewichtsmenge des betreffenden Salzes in einem beliebigen anderen Lösungsmittel. Demgemäß bringen wir das Aequivalent ohne Arbeitsleistung in eine gesättigte wässrige Lösung, welche die Konzentration L haben möge. In wässriger Lösung werde das Aequivalent auf umkehrbare Weise auf diejenige Konzentration C_1 gebracht, welche

dem wässrigen Elektrolyten entspricht. Die hierbei **vom** Elektrolyten geleistete Arbeit ist in ganz analoger Weise:

$$\pi_2 = \frac{4{,}2}{n} \int_L^{C_1} f'(C)\, C^{-2}\, d\, C$$

wenn $f'(C)$ die Funktion des osmotischen Druckes in wässriger Lösung bedeutet. Die bei den beiden Operationen in's Gesammte geleistete Arbeit ist gleich der Differenz der beiden Werthe π_2 und π_1, weil π_1 sich auf eine **am** Salze geleistete Arbeit bezieht und π_2 auf eine **vom** Salze geleistete.

Die Gesammtarbeit hätte also den Werth:

$$E = \frac{4{,}2}{n} \left[\int_L^{C_1} f'(C)\, C^{-2}\, d\, C - \int_l^{c_1} f(c)\, c^{-2}\, d\, c \right].$$

Die Aufgabe läßt sich dadurch vereinfachen, daß wir die Konzentrationen der alkoholischen und wässrigen Lösungen gleich wählen und ferner dadurch, daß wir einen Elektrolyten wählen, dessen Verbindung mit dem Lösungsmittel nur geringfügige Aenderungen des normalen osmotischen Drucks hervorruft. Wir können leicht die Gleichung für die elektromotorische Kraft einer solchen Kette angeben. Die elektromotorische Kraft müßte nämlich gleich sein:

$$(69) \qquad E = \frac{R\, T}{n \times 23040} \log_e \frac{L}{l},$$

wo L die molekulare Löslichkeit des Salzes im Wasser und l diejenige in Alkohol bedeutet, und wo n angiebt, mit wie viel Valenzen das im Salze enthaltene Metall an die Säure gebunden ist. Erwägt man, daß bei Gegenschaltung von gesättigten Lösungen in Alkohol und Wasser die E. M. K. gleich 0 ist, und daß in dem Falle die Konzentration der wässrigen Lösung d. h. L fast durchweg größer als l ist, so wird einleuchten, daß bei einer all-

mählichen Verdünnung der wässrigen Lösung bis zu dem Grade, wo dieselbe der Konzentration der alkoholischen gleich geworden ist, ein Strom entstehen muß, welcher die Richtung von der wässrigen Lösung innerhalb der Kette zur alkoholischen nimmt. Der Gegendruck des gelösten Metalldampfes in der wässrigen Lösung wird eben durch Verdünnung verringert und die betreffende Elektrode muß sich lösen; sie ist also Anode. Dies stimmt mit den Beobachtungen von Campetti, welcher Messungen elektromotorischer Kräfte zwischen alkoholischen und wässrigen Lösungen von Ammoniumchlorid, Lithiumchlorid, Kalciumchlorid, Zinkchlorid, Kupferchlorid, Kadmiumchlorid u. s. w. unternahm und immer fand, daß die Elektrode in der alkoholischen Lösung die Katode war. Auch H. C. Jones hat Messungen ähnlicher Ketten unternommen, und gefunden, daß, wenn Silbernitrat und Zinkchlorid als Elektrolyte verwendet wurden, bei gleicher Konzentration der wässrigen und alkoholischen Lösungen das Metall in der wässrigen Lösung stets die Anode war. Die Potentialdifferenz bei Verwendung von Silbernitrat als Elektrolyt wurde von Jones, welcher die Arbeit unter der Leitung Ostwalds unternommen hatte, durch eine verschiedene Lösungstension des Silbers in Wasser und Alkohol erklärt. Da man nun a priori über den Werth einer Lösungstension in einem Lösungsmittel nichts aussagen kann, so tritt hier an diesem Beispiel die Unzulänglichkeit dieser hypotetischen Größe wiederum klar zu Tage. Jedenfalls ist klar ersichtlich, wie eine rein thermodynamische Untersuchung weiter führt, als eine solche, die sich auf die Verwendung des osmotischen Drucks im Verein mit der Lösungstension stützt. Es soll nicht unerwähnt bleiben, daß auch Nernst (s. Jahrb. d. Elektrochem. 94) in einer Diskussion der Jones'schen Arbeit ebenfalls die

Meinung ausdrückt, daß die Lösungstension des Silbers in alkoholischer Lösung kleiner sei, als in wässriger, womit natürlich nichts erklärt ist. Die Berechnung der Kräfte von Ketten, deren Potentialdifferenz auf die Verschiedenartigkeit der Lösungsmittel bei Verwendung desselben Elektrolyten führt zu Resultaten, welche mit einer der wichtigsten Konsequenzen der Nernst'schen Theorie im Widerspruch steht, ich meine die Konsequenz, daß die Potentialdifferenz zwischen Metall und Lösungsmittel vom Anion unabhängig sei. Die Ketten, an denen wir dies zeigen wollen, seien vom Typus des Daniell'schen Elementes.

Nach Ostwald und Nernst (siehe Ostwald, Chem. Energ. II 1 p. 852—853) berechnet sich die Kraft der Kette:

$$Zn \mid Zn\,SO_4 \mid Cu\,SO_4 \mid Cu$$

wenn die beiden Lösungen gleiche Konzentration haben, zu

$$E = \frac{0{,}0002}{2} T \log \frac{P_{Zn}}{P_{Cu}}.$$

wo P_{Zn} die elektrolytische Lösungstension des Zinks und P_{Cu} diejenige des Kupfers bedeutet. Diese Lösungstensionen sollen nach Nernst und Ostwald nur von der Temperatur und der Natur des Lösungsmittels abhängen. Halten wir dies im Auge und prüfen wir vom Standpunkt dieser Anschauungen folgende Ketten:

1) $\overbrace{M \mid n\,M\,Cl_2 \mid n\,Pb\,Cl_2 \mid Pb}^{\text{wässrige Lösungen}}$

2) $\overbrace{M \mid n\,M\,Cl_2 \mid n\,Pb\,Cl_2 \mid Pb}^{\text{alkoholische Lösungen}}$

3) $\overbrace{M \mid n\,M\,Br_2 \mid n\,Pb\,Br_2 \mid Pb}^{\text{wässrige Lösungen}}$

4) $\overbrace{M \mid n\,M\,Br_2 \mid n\,Pb\,Br_2 \mid Pb}^{\text{alkoholische Lösungen}}$

M bedeutet hier ein zweiwerthiges Metall, welches die Rolle des Zinks im gewöhnlichen Daniell spielen möge. Um spätere Betrachtungen zu vereinfachen, krystallisire es ohne Lösungsmittel; n bedeutet die Anzahl der Moleküle im Liter und sei so gewählt, daß wir im Sinne der Nernst-Ostwald'schen Theorie verdünnte Lösungen haben.

Schalten wir 1) und 2) gegen einander, so erhält man für den Werth der E. M. K.

$$E = \frac{0{,}0002}{2}\left[\log\frac{P_{Zn}\,(\mathrm{aqua})}{P_{Cu}\,(\mathrm{aqua})} - \log\frac{P_{Zn}\,(\mathrm{alk})}{P_{Cu}\,(\mathrm{alk})}\right].$$

Die geklammerten Ausdrücke (aqua) und (alk) bedeuten, daß die betreffenden Lösungstensionen sich auf Wasser bezw. Alkohol beziehen. Bei Gegenschaltung von 3) und 4) ergiebt sich derselbe Werth, denn nach Nernst und Ostwald ist die Potentialdifferenz zwischen Lösung und Metallelektrode vom Anion unabhängig.

Erwägen wir nun, daß die beim Durchgang eines Coulomb — der Strom fließe in der Richtung des Pfeiles — am Bleichlorid sich vollziehende Energieänderung darin besteht, daß ein elektrochemisches Aequivalent dieses Salzes aus der wässrigen Lösung in eine alkoholische von gleichem osmotischem Druck gebracht wird, so müßte nach Nernst und Ostwald der gleiche Arbeitswerth erhalten werden, wenn, wie das bei Gegenschaltung von 3) und 4) geschieht, Bleibromid aus einer wässrigen in eine alkoholische Lösung von gleichem osmotischem Druck übergeführt wird. Es sind ja offenbar die gleichzeitig sich vollziehenden Aenderungen des Salzes MCl_2 bei gegebener Stromrichtung vom Salze $PbCl_2$ unabhängig; ebenso bei MBr_2 und $PbBr_2$. Eine Gleichheit der

Arbeitswerthe ist aber mit thermodynamischen Erfordernissen nicht vereinbar. Denn um wässriges Bleichlorid von osmotischem Druck *P* umkehrbar in eine alkoholische Lösung vom selben osmotischen Druck überzuführen, kann ich dieses Salz zunächst in Wasser vom osmotischen Druck *P* auf den Druck der gesättigten wässrigen Lösung bringen und von diesem Arbeitswerthe dann diejenige Arbeit subtrahieren, welche gewonnen wird, wenn ein elektrochemisches Aequivalent sich von dem osmotischen Druck der gesättigten alkoholischen Lösung auf den osmotischen Druck *P* der alkoholischen Lösung ausdehnt. Da letzterer Betrag der kleinere ist, so wird beim Durchsenden eines Stromes in angegebener Richtung am Bleichlorid Arbeit geleistet. Diese Arbeitsleistung müßte, wenn die Nernst-Ostwald'sche Hypothese richtig wäre, gleich sein der Energieänderung, die bei einer ganz analogen am Bleibromid vollzogenen Operation stattfindet Das ist aber im Widerspruch mit energetischen Konsequenzen. Die Umstände, welche ein Gleichsein dieser Arbeitswerthe unmöglich machen, treten bei Bleisalzen nicht so frappant hervor, als bei gewissen anderen Elektrolyten, wie unter anderen bei Thallosalzen. Beim Thalliumjodür verhalten sich die Löslichkeiten in Wasser und Alkohol wie etwa 19:12 und ein ähnliches Verhältniß haben daher die osmotischen Drucke der bezüglichen gesättigten Lösungen. Hingegen ist dieses Verhältniß beim Thalliumchlorür unvergleichlich größer, indem dieses Salz in Alkohol so gut wie unlöslich ist und sich in Wasser in 359 Theilen löst. Hieraus ziehen wir den Schluß, daß ein Ueberführen von Thalliumjodür aus wässriger Lösung in eine alkoholische von gleichem osmotischem Druck mit bedeutend geringerem Arbeitsaufwand möglich ist, als ein Ueberführen des Thallium-

chlorürs aus einer verdünnten wässrigen Lösung in eine alkoholische von gleichem osmotischem Druck. Thatsächlich bestätigen denn auch die Messungen von Ketten vom Typus des Daniell'schen Elementes, daß die Kräfte in hohem Maße vom Anion abhängen und zwar sind die Abweichungen von den theoretischen Nernst'schen Werthen bedeutend größer, als sich aus der Annahme erklären ließe, daß die betreffenden Salze desselben Kations verschieden stark im Sinne von Arrhenius dissociirt seien. Wir haben hier also einen unauflöslichen Widerspruch sowohl mit dem Experiment als mit der Energetik.

Zehntes Kapitel.

Ueber den Temperaturkoëffizienten der Ketten.

Die Helmholtz'sche Gleichung (32) war abgeleitet unter der Voraussetzung, daß die erzielte elektrische Energie die Aenderung der gesammten freien Energie repräsentire, daß also die E. M. K. dieser Aenderung proportional sei. Diese Voraussetzung trifft insofern in wirklichen Fällen nicht immer zu, als bei der Ausscheidung von Gasen gegen die Atmosphäre auf Kosten der Wärme der Umgebung Arbeit geleistet wird. In der Gleichung

$$(32) \qquad \pi = q + T \frac{d\pi}{dT}$$

kann q also nicht schlechthin die Wärmetönung der betreffenden Reaktion bezeichnen, wenn in dieser Wärmetönung das Aequivalent der von der Atmosphäre geleisteten Arbeit eingeschlossen ist; es ist nöthig, daß die Wärmetönung als mit der Temperatur veränderlich angenommen werde.

Bei der Sauerstoff-Wasserstoffkette z. B. nähme diese äußere auf den Umsatz eines elektrochemischen Aequivalentes bezogene Arbeit in elektrischem Maße den Werth

$$\frac{3\,RT}{4 \times 23040}$$

an, was bei 20° einem Werth von rund 0,02 Volt-Coulombs entsprechen würde. Findet man also den Temperatur-

koëffizienten einer Gaskette, so ist hieraus und aus der E. M. K. nicht ohne weiteres die Wärmetönung bekannt. — Noch ein anderer Umstand verdient Beachtung bei einer Untersuchung des Einflusses der Temperatur auf die E. M. K. Hat man ein Element bei der Temperatur, bei welcher die eine der beiden Elektroden schmilzt, so ist die E. M. K. unabhängig vom Aggregatzustand, weil eben die Dampfspannungen der Metalle oder der betreffenden negativen Elemente wie des Schwefels und des Jods beim Schmelzen in beiden Aggregatzuständen gleich sind. Die Gleichung:

$$\pi = q + T \frac{d\,\pi}{d\,T}$$

würde also auf eine elektrochemische Reaktion angewandt, welche bei der Schmelztemperatur einer Elektrode stattfindet, zu Schwierigkeiten führen, wenn der Koëffizient

$$\frac{d\,\pi}{d\,T}$$

für den festen Aggregatzustand nicht einen anderen Werth annähme, als für den flüssigen, und da die Wärmetönung bezogen auf die Reaktion mit dem festen Metall einen um die latente Schmelzwärme geringeren Betrag hat, als diejenige bezogen auf den flüssigen Zustand, so muß die Differenz der beiden Koëffizienten multiplizirt mit der Schmelztemperatur gleich der latenten Schmelzwärme sein. Wir haben daher die Gleichung:

$$(70) \qquad T\left[\left(\frac{d\,\pi}{d\,T}\right)_f - \left(\frac{d\,\pi}{d\,T}\right)_{fl}\right] = s$$

wo der Koëffizient mit dem Index f den Temperaturkoëffizienten für den festen Zustand und fl denjenigen für den flüssigen Zustand bedeutet. S ist die Schmelzwärme, bezogen auf ein elektrochemisches Aequivalent, ausgedrückt in Volt-Coulombs.

Wir wollen Gleichung (70) auf die Elektrolyse von Zinkchlorid anwenden. Die erforderliche E. M. K. ist:

$$\pi = \frac{RT}{2 \times 23040} \log_e \frac{P}{p_1^2}$$

wo P die Dampftension des geschmolzenen Zinks bedeutet und p_1 den Partialdruck des Zinkdampfes in der Schmelze, oder was gleichbedeutend ist, den Theildruck des Zinkdampfes im gesättigten Dampfe der Schmelze. Durch Differenziren erhalten wir:

$$(71) \qquad T\frac{d\pi}{dT} = \pi + \frac{RT^2}{2 \times 23040}\frac{d\log P}{dT} - \frac{2\,RT^2}{2 \times 23040}\frac{d\log p}{dT}$$

o.K.

Da kein Grund vorhanden ist, anzunehmen, daß der Partialdruck des Zinkdampfes im gesättigten Dampfe der Schmelze in der Nähe des Schmelzpunktes des Zinks sich mit der Temperatur in abweichender Weise ändere, so können wir gemäß Gleichung (70) setzen:

$$(72) \qquad \frac{RT^2}{2 \times 23040}\left(\frac{d\log P}{dT}\right)_f - \frac{RT^2}{2 \times 23040}\left(\frac{d\log P}{dT}\right)_{fl} = s \text{ Volt-Coulombs.}$$

Erwägen wir, daß:

$$P = \frac{RT}{v}$$

so nimmt (72) die Form an:

$$(73) \qquad Tv\left[\left(\frac{dP}{dT}\right)_f - \left(\frac{dP}{dT}\right)_{fl}\right] = s \times 2 \times 23040.$$

Offenbar muß, wenn die E. M. K. mit der Temperatur abnimmt, die Abnahme der E. M. K. mit der Temperatur bis zum Schmelzpunkt des Metalles langsamer stattfinden, als über dem Schmelzpunkt. Beobachtungen bestätigen dies. So entnehmen wir einer Erörterung von Wiedemann[1]),

[1]) Wiedemann, Lehre von der Elektr. II. 1994, p. 1086.

welcher die Versuche von Lash Miller[1]) bespricht: „Bei einer Kombination von sehr reinem aus Chlorblei und Cyankalium hergestellten Bleie und einer mit einer Schicht Chlorsilber bedeckten Elektrode von Silber in einem Gemisch von Chlorzink mit so viel Chlorkalium, daß sich der Schmelzpunkt des Gemisches nicht mehr erniedrigte, ging der Strom vom Blei zum Silber. Der Schmelzpunkt des Bleies ist 316,5°. Die E.M.K. π bei verschiedenen Temperaturen t ist die folgende:

t	334	320	317	316	313	301	298	273
π	106	110	110	112	111	112	112	122.

Bei Multiplikation dieser Werthe mit 1,26 erhält man die Kräfte in tausendstel Volt."

Andrerseits muß, wenn die E. M. K. mit der Temperatur zunimmt, diese Zunahme unterhalb des Schmelzpunktes schneller erfolgen, als oberhalb desselben.

Bei einer Kette Quecksilber, überschüttet mit Mercurosulfat, verdünnte Schwefelsäure, amalgamirtes Cadmium, welche erst in fester Kohlensäure und Aether gekühlt war, betrugen die elektromotorischen Kräfte:

— 44	— 43	— 42,5	— 42	— 41,5	— 41
790	796	797	798	798	798

— 40,5	— 39,5	— 30	— 10
799	800	803	807.

Komplizirter sind die Verhältnisse, wenn die Schmelze sich auf einer Temperatur befindet, welche die Schmelztemperatur derselben ist. Wiederum muß auch in diesem Falle unterhalb der Schmelztemperatur die E. M. K. sich in anderer Weise mit Zunahme der Temperatur ändern, als oberhalb, und eine Gleichung läßt sich ableiten, welche der Gleichung (70) ganz analog ist.

---

[1]) Lash Miller, Zeitschr. f. phys. Chemie 10, 459, 1892.

Gleichung (72) nimmt dann die Form an:

$$(74) \qquad \frac{RT^2}{23040}\left[\left(\frac{d\log p}{dT}\right)_f - \left(\frac{d\log p}{dT}\right)_{fl}\right] = s$$

und da $p = \frac{P' x}{1+x}$

wo P' die Dampfspannung der Schmelze und x · der Dissociationsgrad des Dampfes, so muß sein:

$$(75) \qquad Tv\left[\left(\frac{dP'}{dT}\right)_f - \left(\frac{dP'}{dT}\right)_{fl}\right] = s \times 23040.$$

Die Nernst-Ostwald'sche Theorie führt zu bedenklichen Konsequenzen, wenn man die Frage untersucht, wie sich von ihrem Standpunkte aus der Einfluß der Temperatur auf die E. M. K. einer Kette berechnen[1]) läßt. „Haben wir eine H/Cl Gaskette, deren Elektrolyt verdünnte Salzsäure bildet, so setzt sich die E. M. K. der Kette aus den beiden Potentialdifferenzen an den Elektroden zusammen. Gemäß der Nernst'schen Theorie dürfen wir also, wenn wir die Kette einem Kreisprozeß unterwerfen, die hierbei stattfindenden Aenderungen in zwei Theile zerlegen, indem wir den Vorgang an der Wasserstoffelektrode und denjenigen an der Chlorelektrode gesondert betrachten. Es genügt für unseren Zweck, wenn wir nur den Vorgang an der Wasserstoffelektrode ins Auge fassen.

Es sei der osmotische Druck der Wasserstoffionen bei der Temperatur T_0 gleich p_0. Die Lösungstension des Wasserstoffs der Elektrode sei P_0 und der Gasdruck des Wasserstoffs sei π. Die Potentialdifferenz an der Elektrode sei E. Wir können diese Potentialdifferenz gemäß der Nernst'schen Theorie gleich *o* machen, wenn wir $p_0 = P_0$ machen, was durch geeignete Wahl des Drucks des Wasserstoffs oder durch Wahl der Konzentration der HCl = Lösung

[1]) Elektroch. Zeitschr. VI, p. 128.

ja leicht zu erreichen ist. Wir bringen die offene Kette nun zunächst auf die höhere Temperatur T_1 und zwar werde das Volum des an der Elektrode befindlichen Wasserstoffs während der Erwärmung konstant gehalten. Hierauf lasse ich das Wasserstoffgas, welches durch Erwärmung bei konstantem Volum einen höheren Druck angenommen, unter Arbeitsleistung, getrennt von der Flüssigkeit, isotherm auf den früheren Druck π sich ausdehnen. Hierbei wird, wenn die Quantität des sich ausdehnenden Gases ein halbes Grammmolekül beträgt, die Arbeit

$$W_1 = \frac{1}{2} RT_1 \log_e \frac{T_1}{T_0}$$

geleistet. Nunmehr bringe ich die Elektrode in die Flüssigkeit zurück und schließe die Kette solange, bis durch einen durchgesandten Strom ein halbes Grammmolekül abgeschieden worden ist und zwar werde während der Abscheidung der Gasdruck des Wasserstoffs auf π gehalten. Bezeichnen wir die Lösungstension des Wasserstoffs bei T_1 Grad mit P_1, so ist die geleistete Arbeit:

$$W_2 = RT_1 \log_e \frac{p_1}{P_1} + \frac{1}{2} RT_1.$$

Bei konstantem Volum wird jetzt die offene Kette auf die Temperatur T_0 zurückgebracht und dann ein Grammmolekül Wasserstoff auf den früheren Druck π komprimirt, wobei die Arbeit:

$$W_3 = RT_0 \log_e \frac{T_1}{T_0}$$

geleistet wird. Hierauf bringen wir durch Durchsenden des Stromes ein halbes Grammmolekül Wasserstoff wieder in Lösung, wodurch der Anfangszustand erreicht ist.

Die zuletzt geleistete Arbeit beträgt:

$$W_4 = \frac{1}{2} RT_0.$$

Indem nach Ostwald die Ionisirungswärme des Wasserstoffs zu vernachlässigen ist, entsprechen die einzelnen Arbeiten Wärme-Aufnahmen bezw. -Abgaben und es folgt, daß die bei T_1 gewonnene Arbeit sich zu der bei T_0 von äußeren Kräften geleisteten Arbeit verhalten muß, wie $T_1 : T_0$.

Die gewonnene Arbeit ist aber:

$$(76) \quad W^1 = \frac{1}{2} RT_1 \log_e \frac{T_1}{T_0} + RT_1 \log_e \frac{p_1}{P_1} + \frac{1}{2} RT_1.$$

Dagegen die bei T_0 am System geleistete Arbeit:

$$(77) \quad W^0 = RT_0 \log_e \frac{T_1}{T_0} + \frac{1}{2} RT_0$$

für W_1' können wir setzen:

$$W' = \frac{1}{2} RT_1 (\log_e \frac{T_1}{T_0} + 2 \log_e \frac{P_0 T_1}{P_1 T_0} + 1)$$

indem: $p_1 = \frac{p_0 T_1}{T_0} = \frac{P_0 T_1}{T_0}$.

Für W^0 wird gesetzt:

$$W^0 = \frac{1}{2} RT_0 (\log_e \frac{T_1^2}{T_0^2} + 1).$$

Damit also $W^1 : W^0 = T_1 : T_0$

müßte sein:

$$\log_e \frac{T_1}{T_0} + 2 \log_e \frac{P_0 T_1}{P_1 T_0} + 1 = \log_e \frac{T_1^2}{T_0^2} + 1$$

$$(78) \quad \frac{T_1}{T_0} = \frac{P_1^2}{P_0^2}$$

das heißt, die Temperatur ist proportional dem Quadrate der Lösungstension. Es muß also die Lösungstension mit der Temperatur zunehmen, wenn die Kraft der Gaskette gemäß der Nernst'schen Theorie durch osmotischen Druck und Lösungstension ausdrückbar wäre. Nun ergiebt sich

aber aus den Experimenten von Smale [1], durch welche er die elektromotorischen Kräfte der Gaskette bei steigender Temperatur feststellt, daß die Lösungstension abnimmt. Smale verwandte bei seinen Experimenten unter anderem als Elektrolyten Schwefelsäure, welche 0,01 — normal war. Die Elektroden waren aus Platin gefertigt und dienten dazu, das Gas dem Elemente zuzuführen.

Für die Potentialdifferenz setzt Smale bei $T_1{}^0$:

$$\pi_1 = 0{,}0002\, T_1 \log \frac{P_1}{p_1} \text{ Volt}$$

bei T_2 Grad:

$$\pi_2 = 0{,}0002\, T_2 \log \frac{P_2}{p_2}$$

wo P_1 und P_2 die Lösungstensionen und p_1 und p_2 osmotische Drucke bezeichnen.

Also die Gesammtpotentialdifferenz

$$\pi = 0{,}0002 \left(\log \frac{P_1{}^{T_1}}{p_1{}^{T_1}} - \log \frac{P_2{}^{T_2}}{p_2{}^{T_2}} \right).$$

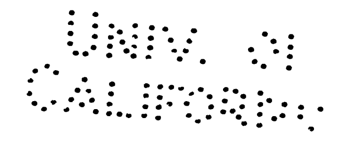
Den partiellen osmotischen Druck der Wasserstoffionen berechnet Smale für 0° Celsius zu 0,294 Atmosphären. Durch Substitution ergiebt sich für einen Temperaturunterschied von 35°, wenn für π der beobachtete Werth 0,005 Volt eingesetzt wird:

$$\frac{P_1{}^{273}}{P_2{}^{308}} = \frac{10^{25} \times 0{,}294^{273}}{0{,}663^{308}} = 8 \text{ in runder Zahl.}$$

Es nähme also thatsächlich die Lösungstension ab mit der Temperatur.

Dieses Versagen der Nernst'schen Theorie läßt sich vom Standpunkt der reinen Thermodynamik leicht erklären. In Wirklichkeit ist, wie wir gezeigt haben, die E. M. K. eine Funktion des Gasdrucks der elektrochemisch sich

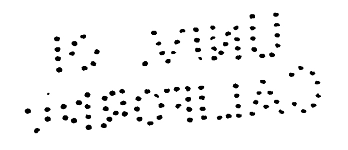
[1] F. Smale, Zeitschr. f. phys. Chem. 1894, vol. 14, p. 617.



vereinigenden Gase und der Partialdrucke dieser Gase im Dampfe des verwendeten Elektrolyten bezw. des Dissociationsgrades des Dampfes und des Druckes des letzteren. Erhöht man daher die Temperatur einer Wasserstoff-Sauerstoffkette, ohne den Druck der Gase an den Elektroden zu ändern, so ist die Aenderung der E. M. K. nur von der Aenderung der Theildrucke des im Dampfe des Elektrolyten anwesenden Wasserstoffs und Sauerstoffs abhängig. Wie sich diese Theildrucke mit der Temperatur ändern, läßt sich von vornherein nicht angeben. Wohl aber läßt sich diese Aenderung berechnen, wenn die Aenderung der Gleichgewichtskonstanten mit der Temperatur, und ferner die Aenderung der Dampftension des Wassers gegeben ist.

Substituiren wir nun für die Veränderlichen, von denen der Temperaturkoëffizient gemäß den Principien der Thermodynamik, wie wir gezeigt, abhängig ist, andere zum Theil hypothetische Veränderliche, wie dies die Nernst'sche Theorie thut, so ist an diese Veränderlichen die Bedingung zu stellen, daß bei der Verwendung derselben bei Arbeitsberechnungen sich keine Resultate ableiten lassen, welche in direktem Widerspruch mit den bei der Verwendung von realen Veränderlichen erzielten Resultaten stehen.

Die Aenderung des osmotischen Drucks mit der Temperatur ist a priori bestimmt, indem diese Aenderung eben ganz analog ist der Aenderung eines Gasdrucks bei konstantem Volum. Und da außer dem osmotischen Druck nur die Lösungstension die Potentialdifferenz bestimmen soll, so muß die Aenderung der Potentialdifferenz mit der Temperatur, wie sie durch die Beobachtung festgestellt wird, die Werthe der Veränderung der Lösungstension liefern. Und diese Werthe eben sind thermody-



namisch oft unmöglich, wie wir gesehen haben. In Bezug auf die Experimente von Smale ist noch zu bemerken, daß die Potentialdifferenz der Kette, welche er der Untersuchung unterzogen hat, unter keinen Umständen durch die beiden Potentialdifferenzen an den Elektroden allein sich ausdrücken läßt. Vielmehr ändert sich das Potential innerhalb der Flüssigkeit kontinuirlich von der wärmeren bis zur kälteren Elektrode; desgleichen dem metallischen Leiter entlang.

Man denke sich z. B. eine Zinkchloridschmelze, in welche zwei Zinkelektroden tauchen. Halten wir die beiden Elektroden auf verschiedenen Temperaturen, so erhalten wir einen Strom, dessen Kraft, abgesehn von Wanderungsgeschwindigkeiten, von den Partialdrucken des Zinkdampfes und des Chlorgases und ferner von den Dampfspannungen des Zinks bei den beiden Temperaturen der Elektroden abhängt. Nun ändert sich aber der Dampfdruck der Schmelze von der heißeren zur kälteren Elektrode kontinuirlich in einer a priori gar nicht feststellbaren Weise und somit auch die Partialdrucke der im gesättigten Dampf der Schmelze enthaltenen unvereinigten Gase, d. h. des Zinkdampfes und des freien Chlorgases. Es muß daher auch die erzielbare E. M. K. von der Art der Aenderung des Dampfdrucks mit der Temperatur abhängen, eine Thatsache, die noch einleuchtender wird, wenn wir uns der Ueberlegungen erinnern, die Helmholtz zur Berechnung von Konzentrationsketten angestellt hat. Eine Theorie, welche die dem Temperaturgradienten entlang innerhalb des Elektrolyten von der heißeren zur kälteren Elektrode vertheilten elektromotorischen Kräfte vernachlässigt, stellt sich damit in einen Gegensatz zur Thermodynamik. Wäre thatsächlich die E. M. K. einer solchen elektrochemischen Thermokette

nur durch die Potentialdifferenzen — wir sehen von Komplikationen, welche von verschiedenen Konzentrationen herrühren, ab — an den Elektroden bedingt, so müßte sich aus diesen Potentialdifferenzen die Aenderung der Dampfspannung des gesättigten Dampfes mit der Temperatur berechnen lassen; eine Folgerung, die wir ohne weiteres verwerfen würden. Diese Kritik ist auch auf gewisse elektrolytische Thermoketten anzuwenden, welche Nernst theoretisch untersucht hat und welche W. Duane[1]) experimentell zu bestätigen gesucht hat. Wir citiren aus einem in der Zeitschr. f. Elektroch. 8, p. 164, befindlichen Auszuge: „Wenn in der folgenden Kette:

Elektrode / Lösung I / Lösung II / Lösung I / Elektrode
a b

(wo Lösung I und II denselben binären Elektrolyten aber von verschiedenen Konzentrationen enthalten) die beiden Berührungsflächen a) und b) verschiedene Temperaturen besitzen, dann sind die an den Flächen auftretenden elektromotorischen Kräfte verschieden groß und es besitzt die ganze Kette eine E. M. K., die nach Nernst beträgt:

$$E = 0{,}86 \left[\frac{u_1 - v_1}{u_1 + v_1} T_1 - \frac{u_2 - v_2}{u_2 + v_2} T_2 \right] \log \frac{c_1}{c_2} \times 10^{-4}.$$

In dieser Formel bedeuten u und v die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen des gelösten Stoffes, T_1 und T_2 die absoluten Temperaturen der beiden Berührungsflächen und c_1 und c_2 die Konzentrationen der beiden Lösungen.“ — Wie aus dieser Formel ersichtlich, ist auf die zwischen a und b vertheilten Kräfte gar keine Rücksicht genommen. Wenn auch die Beobachtung eine gute Uebereinstimmung mit der Formel zu geben scheint, so

[1]) W. Duane, Sitzungsber. der Kgl. pr. Ak. der Wiss. zu Berl. 39, 30. Juli 1896.

ist doch das Princip ein unzulässiges. — Bei der Beurtheilung der Nernst'schen Theorie muß vor Allem die Frage in Betracht gezogen werden, in welchem Maße dieselbe gestattet, elektrochemische Kräfte als Funktionen bekannter, direkt meßbarer physikalischer Quantitäten auszudrücken. Dem Forscher wohnt das Bedürfniß inne, in der Flucht der Erscheinungen das ewig bleibende festzuhalten und ein solches Festhalten ist nur durch eine organische Angliederung des neuen an das bekannte möglich. Indem die modernen Theorien eine Kluft schufen zwischen gewöhnlichen chemischen Substanzen und gelösten Elektrolyten und so das Princip der organischen Einheitlichkeit bei Seite setzten, hätte ihnen obliegen müssen, den Beweis zu liefern, daß hierfür eine reiche Kompensation durch die Aufstellung neuer Gesetze und die Entdeckung neuer Thatsachen gewährt würde. Daß eine solche Kompensation nicht eingetreten ist, hat Verfasser wiederholt betont. Trotzdem wird es nützlich sein, einen Vergleich einer thermodynamischen Ableitung des Temperatur-Koëffizienten einer Gaskette mit einer Nernst'schen anzustellen. Wir knüpfen unsere Betrachtungen an die Berechnung der Kraft einer Wasserstoff-Sauerstoffkette (siehe oben S. 101) an. Gemäß der Nernst'schen Theorie ist die Kraft der Kette:

$$E = \frac{RT}{23040} \log_e \frac{P_0 P_h}{p^2}, \tag{79}$$

wo P_0 die Lösungstension des Sauerstoffs und P_h diejenige des Wasserstoffs; p_1 bezeichnet den osmotischen Druck der Hydroxylionen bezw. der Wasserstoffionen.

Zunächst ist zu beachten, daß der hypothetische Druck p_1 nur durch Leitfähigkeitsmessungen ermittelt werden kann. P_0 und P_h werden durch komplizirte Messungen festge-

stellt. Zunächst wird nämlich die Gesammtpotentialdifferenz der Kette und dann durch Gegenschaltung gegen eine Ostwald'sche Normalelektrode die Potentialdifferenz H/H_2O gemessen. Bei Kenntniß des osmotischen Drucks sind dann P_0 und P_h bekannt. Da aber alle diese Größen hypothetischer Natur sind und mit den anderweitigen Eigenschaften des Wasserstoffs, des Sauerstoffs und des Wassers in keiner angebbaren Beziehung stehen, so müssen derartige Messungen als die Wissenschaft wenig fördernd betrachtet werden. In welcher Weise die Aenderung der Lösungstensionen mit der Temperatur ermittelt wird, haben wir bei der Erörterung der Smale'schen Arbeit gesehen. Eine thermodynamische Behandlung des Gegenstandes führt zu folgenden Resultaten. Der Reaktion liegt folgende Gleichung zu Grunde: $2H_2 + O_2 = 2H_2O$.

Gemäß (67) und (68) ist daher die E. M. K. der Kette

$$E = \frac{RT_1}{23040 \times 4} \log_e \left(\frac{1}{p_1}\right)^2 \left(\frac{1}{p_2}\right), \tag{80}$$

wo p_1 den Theildruck des Wasserstoffs und p_2 denjenigen des Sauerstoffs in dem bei T_1 gesättigten Wasserdampfe bezeichnet. Ist die Wärmetönung Q, wo Q gemäß den Seite 93 gemachten Erörterungen die äußere von der Atmosphäre geleistete Arbeit nicht einschließt, so besteht die Gleichung:

$$E = Q + T\frac{dE}{dT}. \tag{81}$$

Durch Differenziiren der obigen Gleichung ergiebt sich hieraus:

$$Q = -\frac{RT^2}{23040 \times 4} \frac{d}{dT} \log_e \left(\frac{1}{p_1}\right)^2 \left(\frac{1}{p_2}\right). \tag{82}$$ ok.

Nun ist

$$p_1^2 p_2 = K p_3^2. \tag{83}$$

Ist der Zersetzungsgrad des Wasserdampfes klein, so kann für den Theildruck p_3 der nicht zersetzten Moleküle der Gesammtdruck P des Dampfes gesetzt werden: $p_1^2 p_2 = K p_3^2 = K P^2$.

Daher ist:

$$Q = - RT^2 \frac{d}{dT} \log_e \frac{1}{KP^2} \tag{84}$$

oder in integrirter Form, indem wir P als Konstante behandeln:

$$\log K_2 - \log K_1 = \frac{Q}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \tag{85}$$

K_2 ist der Koëffizient des Massenwirkungsgesetzes bei der Temperatur T_2. Q ist eigentlich eine Temperaturfunktion. Um komplizirte Rechnungen zu vermeiden, ist Q als Konstante behandelt. Bestimmt man experimentell den Dissociationsgrad des Wasserdampfes bei genügend hoher Temperatur T_2, so ist K_2 bekannt. Denn gemäß der Gleichung (62) ist:

$$\left(\frac{P\,2\,x_2}{x_2+2}\right)^2 \left(\frac{P\,x_2}{x_2+2}\right) = K_2 \left(\frac{P\,2\,(1-x_2)}{x_2+2}\right)^2. \tag{86}$$

Da P gegeben ist, kann K_2 leicht berechnet werden. Durch Einsetzen von K_2 in die vorhergehende Gleichung erhält man K_1.

Nach (83) ist

$$p_1^2 p_2 = K_1 P^2, \tag{87}$$

wo P die Dampfspannung des gesättigten Wasserdampfes sei. Daher ist E [siehe Gleichung (80)]

$$E = \frac{RT_1}{4 \cdot 23040} \log_e \frac{1}{K_1 P^2}. \tag{88}$$

Es erhellt aus unseren Darlegungen, daß man aus der Bestimmung des Dissociationsgrades des Wasserdampfes

bei einer höheren Temperatur und bei gegebenem Druck die E. M. K. der Wasserstoff-Sauerstoffkette berechnen kann.

Umgekehrt ist es möglich, aus der Messung der E. M. K. des Gaselementes und bei Kenntniß der Dampfspannung des Wassers den Zersetzungsgrad des Wasserdampfes bei beliebigen Temperaturen zu berechnen. Zu genauen Rechnungen muß die Wärmetönung als Temperaturfunktion verwandt werden. — Es ist offenbar, welchen Vorzug eine thermodynamische Theorie der Gasketten vor der Nernst'schen hat. Erstere gestattet das experimentell und theoretisch höchst wichtige Gebiet der Dissociationserscheinungen der elektrochemischen Forschung dienstbar zu machen.

Elftes Kapitel.

Einfluss des Drucks auf die elektromotorische Kraft.

Der Einfluß des Drucks auf die elektromotorische Kraft einer Kette, welche bei der Stromerzeugung eine Volumänderung erleidet, läßt sich bereits aus der allgemeinen Gleichung der elektromotorischen Kraft absehen, indem diese E. M. K. eine Funktion des Drucks der ausgeschiedenen Substanzen ist. Es läßt sich eine derartige Beziehung auch direkt aus den beiden Grundgleichungen der Thermodynamik ableiten. Erleidet nämlich das elektrochemische System beim Durchgang der Elektrizitätsmenge $d\varepsilon$ eine Aenderung, bei welcher die elektrische Arbeit $\pi\, d\varepsilon$ geleistet wird, wo π die E. M. K. des Systemes ist, und bei welcher gegen einen äußeren Druck p die Arbeit $p\,dv$ aufgeboten wird, so ist, wenn wir mit dQ die hierbei absorbirte Wärmemenge bezeichnen, nach dem ersten Hauptsatz:

$$dQ = dU + \pi\, d\varepsilon + p\, dv. \tag{79}$$

Ist der Vorgang umkehrbar, so muß sein:

$$T\, d\varphi = dQ.$$

Daher:

$$d(U - T\varphi + pv) = -\varphi\, dT - \pi\, d\varepsilon + v\, dp.$$

Für den in Klammern stehenden Ausdruck setzen wir Φ, dann ist:

$$\frac{\delta \Phi}{\delta \varepsilon} = -\pi \quad \text{und} \quad \frac{\delta \Phi}{\delta p} = v,$$

daher bei konstanter Temperatur:

$$\left(\frac{d\pi}{dp}\right)_\varepsilon = -\left(\frac{dv}{d\varepsilon}\right)_p. \qquad (90)$$

Um also beim Durchgang der Elektrizitätsmenge $d\varepsilon$ den Druck konstant zu halten, muß eine Volumverminderung stattfinden, wenn die E. M. K. mit dem Druck zunimmt; mit anderen Worten: Wenn die elektrochemische Reaktion eine Volumverminderung bedingt — und dies ist wohl ausnahmslos der Fall — dann nimmt die E. M. K. bei zunehmendem äußeren Druck zu. Umgekehrt würde eine Abnahme der E. M. K. einzutreten haben, wenn der Vorgang im Element von einer Volumzunahme begleitet wäre. Das Experiment bestätigt die Richtigkeit der thermodynamischen Ableitung. So citirt Ostwald (l. c. pg. 865) die nachstehende Tabelle, welche die erhaltenen Zahlen in Millivolts für eine Druckzunahme von 100 Atmosphären zeigt:

	ber.	beob.
Daniell-Element (20 % Zinksulfat) .	0,517	0,5
„ „ (27,56 „) .	0,22	0,2
Silber, Chlorsilber, Chlorzink (1 %) Zink	0,66	0,7
„ „ „ (40 %) „	— 0,50	— 0,5
Accum. Planté (8,8 % Schwefelsäure) .	— 1,27	— 1,2
Volta-Element	— 5,86	— 6
Bunsen-Element	— 3,83	— 4,05
Gaskette	+ 8,65	+ 8,45

Sie Correction Wied. Ann 61/807/97 — (1,448)

Zwölftes Kapitel.

Einfluss des Magnetismus auf die E. M. K.

Der Einfluß des Magnetismus auf die Kraft eines Elementes, dessen eine oder beide Elektroden aus magnetischem Material bestehn, ist der Gegenstand vielfacher Untersuchungen gewesen. Verfasser glaubt [1]), den Nachweis geliefert zu haben, daß die beobachteten Ströme nicht von einer durch die Magnetisirung verursachten Aenderung des Potentials der magnetisirten Elektrode herrühren, sondern von sekundären Konzentrationsänderungen, welche bei der Auflösung dieser Elektrode erzeugt werden Die Aenderung des Potentials ist zu gering, um bei mittleren Feldstärken beobachtbare Potentialdifferenzen zwischen magnetisirter und nicht magnetisirter Eisenelektrode, welche beide sich in neutralen Ferrosalzen befinden, hervorzurufen. Die Potentialdifferenz ist von Duhem [2]) abgeleitet worden. Der Gang seiner Ueberlegung ist wie folgt: Eine elektrochemische Reaktion kann eine maximale Arbeit leisten, welche durch die Abnahme des thermodynamischen Potentials des Systems bestimmt ist. Berechnet man diese Abnahme einmal für den Fall, daß das betrachtete System magnetisirt ist, und dann für den Fall, daß dasselbe nicht unter dem Einflusse der Magnetisirung steht, so muß die Differenz der erhaltenen Beträge, welche bekanntlich den erzielten elektromotorischen Kräften proportional sein müssen, dem Aequivalent der

[1]) Wied. Ann. vol. 58, pg. 564—578.

[2]) P. Duhem, De l'aimantation par influence.

durch die Magnetisirung hervorgerufenen Aenderung der E. M. K. der Kette proportional sein. Duhem behandelt insbesondere den Fall, daß die Kette $Fe / FeSO_4 / CuSO_4 / Cu$ magnetisirt wird. Zunächst setzt er voraus, daß die Stellen der magnetisirten Eisenelektrode, welche vom Elektrolyten angegriffen, gleichförmig magnetisirt seien. Bedeutet alsdann E_1 die E. M. K. der Kette, wenn dieselbe nicht magnetisirt ist und E dieselbe, wenn dieselbe in einem magnetischen Felde sich befindet, so berechnet Duhem für E den Werth:

$$(91) \qquad E = E_1 - \frac{\lambda m^2}{2 \delta F}.$$

M bezeichnet das magnetische Moment der Volumeinheit, F den Magnetisirungskoëffizienten, λ das elektrochemische Aequivalent des Eisens, δ das spezifische Gewicht desselben. Aus dieser Gleichung schließt Duhem, daß, wenn eine magnetische Substanz die negative Elektrode bildet, dann bei der Magnetisirung der Kette die E. M. K. derselben abnimmt. Die von Duhem gegebene Ableitung der Gleichung (91) ist umständlich und deshalb wollen wir eine eigne einfachere Ableitung geben.

Man denke sich die Eisenelektrode der von Duhem untersuchten Kette als einen Theil des Eisenkernes eines Elektromagneten. Der Einfachheit wegen nehmen wir an, die Axe des Magneten sei kreisförmig. Ist die Länge der Axe l und der Querschnitt 1 qcm, ist ferner die Stärke des magnetisirenden Stromes J, und die Anzahl der gleichförmig vertheilten Windungen N, so ist die magnetisirende Kraft im Innern des Elektromagneten:

$$(92) \qquad H = \frac{4 \pi J N}{l}$$

Die Anzahl P der Kraftlinien, wenn die Susceptibilität des weichen Eisens K ist, wird sein:

$$(93) \qquad P = \frac{4\pi J N}{l}(1 + 4\pi K)$$

Folglich die Zahl der von den N Windungen eingeschlossenen Kraftlinien:

$$(94) \qquad P^1 = \frac{4\pi J N^2}{l}(1 + 4\pi K)$$

Löst sich das Eisen des Eisenkernes als Elektrode der Kette

$$Fe \,/\, Fe\,SO_4 \,/\, Cu\,SO_4 \,/\, Cu,$$

so nimmt die Anzahl der von dem magnetisirenden Stromkreise eingeschlossenen Kraftlinien ab. Lasse ich die Auflösung in der Weise stattfinden, daß in gleichen Zeiten gleiche Mengen sich lösen — etwa in der Sekunde ein elektrochemisches Aequivalent —, so wird eine konstante E. M. K. inducirt werden, welche proportional ist der Abnahme der Kraftlinien pro Sekunde. Die Susceptibilität der Eisensalzlösung wollen wir ebenso wie andere komplizirende Nebenumstände vernachlässigen. Messen wir die inducirte E. M. K. in absolutem Maße, so ist dieselbe gleich der Abnahme A der Kraftlinien. Beim Beginn der Auflösung erhöhen wir den Widerstand im magnetisirenden Stromkreis, um den Strom J konstant zu halten. Erwägen wir nun, daß die Anzahl der die Windungen des Stromkreises durchsetzenden Kraftlinien, welche von der Gegenwart des Eisenkernes herrühren [siehe Gleichung (94)]

$$\frac{4\pi J N^2}{l} \cdot 4\pi K$$

beträgt, d. h., daß diese Anzahl von l cbcm Eisen herrührte, so ist einleuchtend, daß von dieser Anzahl bei der Auflösung je eines elektrochemischen Aequivalentes:

$$\frac{4\pi J N^2 4\pi K}{l^2} \frac{\lambda}{\delta} \text{ Linien}$$

verschwinden müssen, denn $\frac{\lambda}{\delta}$ ist das in Kubikcentimetern gemessene Volum eines elektrochemischen Aequivalentes Eisen. Dann ist aber die inducirte E. M. K.

$$E = A^1 = \frac{4^2 \pi^2 J \lambda K N^2}{l^2 \delta}. \tag{95}$$

Die inducirte Energie ist dann pro Sekunde:

$$E J = \frac{4^2 \pi^2 J^2 \lambda K N^2}{l^2 \delta}. \tag{96}$$

Nach (92) ist:

$$\frac{4 \pi J N}{l} = H.$$

Setzen wir diesen Werth in (96) ein, so ergiebt sich:

$$E J = \frac{H^2 \lambda K}{\delta}. \tag{97}$$

Bei dieser Ableitung haben wir die Rückwirkung der Abnahme der Induction auf H vernachlässigt.

Nachdem ein Aequivalent Eisen gelöst, verhindern wir eine weitere Auflösung und bringen die Kette — natürlich ohne Eisenelektrode — in's Unendliche, wo wir durch einen durchgesandten Strom ein Aequivalent Eisen an einer neuen Elektrode von Eisen ausfällen. Die Kette werde nun wieder mit dem Aequivalente gefällten Eisens zum Elektromagneten zurückgebracht, sodaß das Eisen wieder einen Theil des Eisenkernes bilden möge. Die hierbei vom Elektromagneten geleistete Arbeit ist gleich der Magnetisirungsarbeit, also gleich:

$$W = \frac{\lambda H^2 K}{2 \delta}. \tag{98}$$

Da nun Alles wieder wie im Anfangszustand, so muß nach dem Gesetz der Erhaltung der Energie die Summe der Arbeitsleistungen unter Beachtung des Vorzeichens

gleich null sein. Folgendes sind nun die einzelnen Arbeitsleistungen. Dem magnetisirenden Stromkreise wurde die Energie [siehe Gleichung (97)] EJ oder in Volt-Coulombs

$$E^1 J^1 = \frac{H^2 \lambda K}{\delta\, 10^7}$$

ertheilt. Von der im Felde befindlichen Kette wurde bei Auflösung eines Aequivalentes Eisens, wenn die E. M. K. der Kette π betrug, die Arbeit π geleistet. Außerhalb des Feldes wurde an der Kette die Arbeit π^1 geleistet, wenn die E. M. K. der nicht magnetisirten Ketten π^1 ist. Vom Magneten wurde die Arbeit [siehe (98)] W geleistet, oder in praktischem Maße:

$$W^1 = \frac{\lambda H^2 K}{2\, \delta\, 10^7}$$

Daher:

$$\frac{H^2 \lambda K}{\delta\, 10^7} - \frac{H^2 \lambda K}{2\, \delta\, 10^7} + \pi - \pi^1 = O. \tag{99}$$

$$\pi = \pi^1 - \frac{H^2 \lambda K}{2\, \delta\, 10^7}. \tag{100}$$

Diese Gleichung ist mit der Duhem'schen identisch.

Der Umstand, daß eine solche Potentialdifferenz wirklich besteht, legt es nahe, dieselbe als eine Funktion der Dampfspannungen des magnetisirten und des nicht magnetisirten Eisens auszudrücken.[1]) Offenbar besteht der Vorgang, welcher dem Wirken einer Kette, in der sich magnetisirtes Eisen und nicht magnetisirtes in neutraler Ferrosalzlösung als Elektroden gegenüber befinden, zu Grunde liegt, darin, daß der Dampf des außerhalb des Feldes befindlichen Eisens — wir wollen die Eisensalzlösung so verdünnt wählen, daß ihr Magnetismus ver-

[1]) Siehe hierüber A. H. Bucherer, Wiedem. Ann. 59, p.

nachlässigt werden kann — zu dem im Felde befindlichen Eisen hinüberdestillirt. Das im Felde befindliche Eisen hat demgemäß die geringere Dampfspannung, ein Umstand, der sich aus der größeren Cohäsionskraft der magnetisirten Eisenmoleküle leicht erklären läßt. Bezeichnen wir die Dampfspannung des magnetisirten Eisens mit p_m, die des nicht magnetisirten mit p_n, so muß sein:

$$E = \frac{H^2 \lambda K}{2 \delta 10^7} = \frac{RT}{23040 \times 2} \log_e \frac{p_n}{p_m}. \tag{101}$$

Dreizehntes Kapitel.

Der Einfluss der Schwerkraft auf die E. M. K.

Denkt man sich einen hohen, vertikalen Cylinder, dessen Inneres nur mit Quecksilberdampf angefüllt sei, so wird die Dichte dieses Dampfes von unten nach oben abnehmen. Befindet sich auf dem Boden dieses Cylinders flüssiges Quecksilber, so wird die Dichte des Dampfes an der Oberfläche des Metalles diejenige des gesättigten Quecksilberdampfes sein. Im oberen Theile ist demgemäß die Dichte geringer, als die des gesättigten Dampfes. Bringen wir daher in den oberen Theil, etwa in einer Schale, eine zweite Quecksilbermasse, so muß das Quecksilber dieser zweiten Masse zu dem unten befindlichen Quecksilber überdestilliren. Ist nun der Raum zwischen den Quecksilbermassen mit einem Elektrolyten angefüllt, so wird auch innerhalb dieses Elektrolyten sich an den beiden Quecksilberoberflächen ein verschieden großer Gegendruck des in der Lösung enthaltenen Quecksilberdampfes geltend machen, sodaß, wenn die Quecksilbermassen von außen her metallisch verbunden sind, ein elektrischer Strom entstehen muß, welcher innerhalb der Lösung von oben nach unten gerichtet ist. Da der Vorgang umkehrbar ist, so muß die erzeugte elektrische Energie das Aequivalent der von der Schwerkraft geleisteten Arbeit sein. Bezeichnen wir also mit m die Masse eines elektrochemischen

Aequivalentes Quecksilber, und ist h die Höhendifferenz, so ist die elektromotorische Kraft:

$$E = \frac{m \cdot 981 \cdot h}{10^7} \tag{102}$$

Haben die Quecksilberflächen eine verschiedene Oberflächenkrümmung, so tritt zur Wirkung der Schwerkraft noch diejenige der Oberflächen-Spannung. Wir wollen diesen Fall im nächsten Kapitel behandeln.

Vierzehntes Kapitel.

Einfluss der Kapillarität auf die E. K. M.

Lord Kalvin hat zuerst darauf hingewiesen, daß zwei verschieden gekrümmte Flächen derselben Flüssigkeit verschiedene Dampfspannung haben müssen. Hat daher die im vorigen Kapitel betrachtete Quecksilbermasse, welche sich in dem unteren Theile des Cylinders befindet, eine größere Krümmung als die obere Masse, so wird die Dichte der Dampfsäule an der Oberfläche der ersteren größer sein, als dem gewöhnlichen Sättigungsdrucke des Quecksilbers entspricht. Aber das Verhältniß der Dichten im oberen und unteren Theil wird nicht geändert. Die Wirkung der Schwerkraft an und für sich wird daher dieselbe sein, als ob die Flächen gleiche Krümmung hätten, wohl aber wird infolge der verschiedenen Dampfspannung der Oberflächen eine Gegenkraft ins Spiel gebracht, welche eine entgegengesetzte Aenderung hervorzurufen strebt. Infolge der größeren Dampfspannung der unteren Masse strebt nämlich das untere Quecksilber zum oberen hinüberzudestilliren, während infolge der Schwerkraft, wie wir gesehen haben, das oben befindliche Quecksilber zu dem unten befindlichen Quecksilber überzugehn strebt. Die gesammte Energieänderung ist daher die Resultante der durch die einzelnen Kräfte hervorgerufenen Aenderungen. Bezeichnen wir die Dichte der Dampfsäule im unteren Theil mit d_u, diejenige im oberen Theil mit d_o, ferner die Dampfspannung der unteren Masse mit p_u und

diejenige der oberen mit p_0, so ist die beim Uebergang eines elektrochemischen Aequivalentes geleistete Arbeit, also auch die E. M. K., gleich:

$$(103)\qquad E = \frac{RT}{23040} \log_e \frac{d_n p_0}{d_0 p_n}.$$

Des Coudres hat experimentelle Untersuchungen unternommen, um den Einfluß der Oberflächenspannung auf die E. M. K. zu prüfen. Zwei Quecksilbermassen von verschiedener Oberflächenkrümmung standen in einer Merkuronitratlösung einander gegenüber. Die Fläche der einen Masse war eben, die Krümmungen an der andern Elektrode waren in der Weise hergestellt, daß ein längeres vertikales Rohr an seinem unteren Ende mit Pergamentpapier verschlossen und mit Quecksilber gefüllt war. Das Quecksilber drang infolge des Druckes in die Poren des Papieres ein, und so stellten sich kapillare Krümmungen her. Da der Vorgang darin bestand, daß beim Stromdurchgang Quecksilber aus dem Rohr austrat, um sich auf der ebenen Fläche niederzuschlagen, so kann die hierbei geleistete Arbeit wiederum als die Arbeit der Schwerkraft dargestellt werden und die Gleichung (102) ist anwendbar. Des Coudres[1]) giebt folgende Versuchsresultate an:

Druck	π berechnet	π beob.
36	7.2	7.4
40	8.0	9.5
42	8.5	9.5
46	9.3	10.5
52	10.7	13
113	23	21

Hierbei ist der Druck in Centimetern Quecksilber ausgedrückt; π in 10^{-6} Volts.

[1]) Wiedem. Ann. 46. pg. 292, 1892.

Aus der Thatsache, daß die durch kapillare Kräfte hervorgebrachten elektrochemischen Aenderungen umkehrbar sind, folgt mit Nothwendigkeit, daß durch Herstellung einer Potentialdifferenz zwischen zwei sonst gleichen Flächen eine Aenderung der Krümmung sich zeigen muß. Schaltet man zwischen zwei Quecksilberflächen, welche sich in Schwefelsäure befinden mögen, eine kleine E. M. K. ein, so wird die elektrische Kraft das Bestreben haben, Quecksilberdampf an der Kathode niederzuschlagen, und von der Anode auszusenden. Infolgedessen wird die Kathode eine größere Krümmung zeigen müssen, als die Anode, d. h. die Spannungsdifferenz zwischen den Elektroden wirkt in einer Weise, als ob die Cohäsion der Metallatome an der Kathode erhöht und an der Anode erniedrigt werde. Hierauf sind zum Theil die Erscheinungen der Elektrokapillarität zurückzuführen. Schaltet man nämlich zwischen die beiden Elektroden eines Kapillarelektrometers eine kleine E. M. K. ein, in der Weise, daß das Quecksilber der Kapillare zur Kathode wird, so wird dadurch die Oberflächenspannung des Meniskus vergrößert und der Quecksilberfaden wird sich in die Höhe ziehen. Steigern wir die eingeschaltete E. M. K., so tritt alsbald ein Nebenumstand auf, welcher die elektrokapillaren Erscheinungen verdeckt. Es wird nützlich sein, auf diesen Nebenumstand einzugehn.

Nach unseren Erörterungen über die Beziehungen von elektrochemischen Arbeitsleistungen und elektromotorischen Kräften müssen wir annehmen, daß auch die geringste E. M. K. eine elektrochemische Wirkung hervorruft, selbst wenn eine sichtbare Ausscheidung nicht stattfindet: Die im Elektrolyten anwesenden freien Gase, bezw. Dämpfe, werden nämlich durch die eingeschaltete Kraft an der Elektrode auf einen solchen Druck gebracht, daß

der Logarithmus des Quotienten gebildet aus diesem Druck und dem Theildruck derselben Substanz innerhalb des Elektrolyten der angewandten E. M. K. proportional ist. Sichtbare Elektrolyse tritt dann ein, wenn die E. M. K. genügt, die Gase oder Dämpfe auf denjenigen Druck zu bringen, den sie im ausgeschiedenen Zustand einnehmen. Genügt die E. M. K. nicht zur Ausscheidung aus dem Elektrolyten, so werden doch die zu den Elektroden hingeführten und daselbst auf höheren Druck gebrachten Gase beständig in den Elektrolyten zurückdiffundiren, wobei dann Wiedervereinigung stattfindet. Geht diese Wiedervereinigung nicht ganz so schnell von statten, wie die Neubildung, so wird die Folge sein, daß im Elektrolyten die Theildrucke der unvereinigten Gase einen bedeutend höheren Druck haben werden, als ihnen in normalem Zustande zukommt. Folglich wird zu ihrer Ausscheidung aus dem Elektrolyten alsdann weniger Arbeit erforderlich sein, d. h. die Ausscheidung kann alsdann mit einer sehr geringen E. M. K. erfolgen. Erfolgt an den Elektroden eine kontinuirliche Gasentwicklung bei Verwendung einer E. M. K., die geringer ist, als diejenige, welche sich aus dem Dissociationsgrad des Dampfes des Elektrolyten und aus dem Dampfdruck desselben berechnet, so findet die Ausscheidung der Gase nicht nach dem Faraday'schen Gesetz statt, weil sonst nicht dem Gesetz der Erhaltung der Energie genügt würde. Derjenige Theil, welcher nicht ausgeschieden wird, diffundirt in die Lösung zurück und vereinigt sich wieder. Offenbar kann bei Verwendung eines geeigneten Apparates die Ausscheidung, d. h. Blasenbildung, durch eine beliebige kleine E. M. K. erfolgen, wenn nur die Drucke der gelösten Gase groß genug sind. — Verwickelter sind die Verhältnisse, wenn verschiedene Elektrolyte zugegen sind. Die

relativen Quantitäten der abgeschiedenen Substanzen hängen dann einerseits von der Größe der Kraft ab, welche zur Abscheidung der einzelnen Substanzen nöthig ist und andrerseits von der elektrochemischen Reaktionsgeschwindigkeit derselben. Eine wässrige Lösung eines Salzes muß immer als eine Mischung zweier Elektrolyte aufgefaßt werden, von denen der eine das Wasser ist. Bei der Elektrolyse wirkt die elektromotorische Kraft je nach ihrer Größe auf beide Elektrolyte verschieden. Ist die E. M. K. sehr klein, so wird fast ausschließlich derjenige Elektrolyt beeinflußt, welcher zur Ausscheidung die geringere Kraft erfordert. Bei steigenden Kräften wird — wir sehen hier einstweilen vom Einfluß der elektrochemischen Reaktionsgeschwindigheit ab — der andere Elektrolyt mehr und mehr affizirt. Diese Verhältnisse spielen beim Kapillarelektrometer eine wichtige Rolle. Beim Einschalten von sehr kleinen Kräften wird das Wasser kaum affizirt und die Kathode wird sich verhalten, als wirke die Kraft nur auf den Meniskus. Steigern wir allmählich die Kraft, so wird Wasserstoff an der Kathode auf einen höheren Druck gebracht und vom Quecksilber gelöst, bis schließlich, wenn die eingeschaltete E. M. K. einen gewissen Werth erreicht, der Einfluß des Wasserstoffs überwiegt. Dies Ueberwiegen kann stattfinden, lange bevor die normale zur quantitativen Wasserstoffabscheidung nöthige Kraft erreicht ist. Uebrigens spielt die Zeit auch eine Rolle bei diesen Erscheinungen. Wird nämlich eine kleine Kraft längere Zeit eingeschaltet, so wird dies dieselbe Wirkung haben, wie die Einschaltung einer größeren Kraft während einer kürzeren Zeit. Es erfordert Zeit, bis die kleine Kraft die die Elektrode umgebende Flüssigkeit mit einem gewissen Quantum der freien Gase versorgt hat. Je mehr freie

Gase, d. h. unvereinigte, gelöste Gase, von der Elektrode her in die Flüssigkeit gelangt sind, um so höher wird der Druck sein, bis auf welchen eine gegebene Kraft die Gase an den Elektrolyten bringen kann. Die Erscheinungen der Kapillarelektrizität sind nach unseren Betrachtungen leicht verständlich. Ist die polarisirende Kraft sehr klein, so wiegt die Wirkung derselben auf die Quecksilberelektrode an und für sich vor. Die Oberflächenspannung muß zunehmen und der Meniskus zieht sich nach oben. Beim Steigern der Kraft wirkt dieselbe alsdann mehr und mehr auf das Wasser. Die Wasserstoffabsorption durch das Quecksilber wird beständig größer und ändert die Cohäsionsverhältnisse des letzteren. Die Oberflächenspannung nimmt hierbei wieder ab. Hieraus erklärt sich der aufsteigende und absteigende Ast der Kurve, welche die Beziehungen zwischen E. M. K. und Oberflächenspannung repräsentirt. Bei einheitlichen geschmolzenen Elektrolyten, in welchen das betreffende Metall als Kathode dient, dürfte ein absteigender Ast nicht auftreten. Versuche von Luggin scheinen dies zu bestätigen.

Bekanntlich hat Ostwald auf dem Boden der Nernstschen Theorie stehend und mit Zuhilfenahme der Helmholtz'schen Doppelschichten aus den elektro-kapillaren Erscheinungen auf die einzelnen Potentialdifferenzen an den Berührungsflächen zu schließen gesucht. Auf diese Weise glaubte er, die E. M. K. einer galvanischen Kette in die an den beiden Elektroden auftretenden Potentialsprünge zu zerlegen. Um den Potentialsprung zwischen Quecksilber und einer Lösung von Quecksilbersalz von bestimmter Konzentration zu finden, stellt Ostwald folgende Ueberlegung an:

Von der Annahme ausgehend, daß die Aenderung der Oberflächenenergie des Quecksilbers eine äquivalente

Aenderung der elektrischen Energie der einen Condensator repräsentirenden Doppelschicht repräsentire, setzt er:

$$-s\,d\gamma = \varepsilon\,d\pi$$

wo s die Fläche, γ die Oberflächenspannung des Quecksilbers, π die Potentialdifferenz zwischen Quecksilber und Lösung, d. h. die Potentialdifferenz der Doppelschicht bedeutet. Demgemäß ist:

$$\frac{d\gamma}{d\pi} = -\frac{\varepsilon}{s}.$$

Um beim Maximalwerth der Oberflächenspannung:

$$\frac{d\gamma}{d\pi} = 0,$$

daher denn auch ε den Werth null annimmt.

D. h., schaltet man, mit kleinen Kräften anfangend, steigende äußere Kräfte zwischen die Polenden des Elektrometers, so muß die Oberflächenspannung ihren höchsten Werth erreichen, wenn die Ladung der Doppelschicht den Werth null erreicht. Und dieser Werth der eingeschalteten E. M. K. entspricht der natürlichen Potentialdifferenz zwischen Elektrolyt und Quecksilber mit entgegengesetztem Zeichen. Sehn wir ganz von den Einwänden ab, welche von Seiten der Elektrostatik gegen die Ostwald'schen Ueberlegungen gemacht werden können, so wäre zunächst daran zu erinnern, daß die Annahme Ostwalds, die E. M. K. der Kette ließe sich in zwei Potentialdifferenzen zerlegen, von denen die zwischen Metall und Lösung vom Anion unabhängig wäre, sicherlich unrichtig ist, wie wir bereits bei der Besprechung von Ketten mit verschiedenem Lösungsmittel gezeigt haben. Auch sprechen die bereits erwähnten Erscheinungen, welche man bei geschmolzenen Metallen in geschmolzenen Elektrolyten bei kathodischer Polarisation beobachtet, dagegen.

In naher Beziehung zu der Hypothese der Doppelschichten stehen die Annahmen, welche man zur Erklärung der Tropfelektrodenströme gemacht hat. Wir folgen der Darlegung Ostwalds[1]): „Läßt man Quecksilber in Schwefelsäure austropfen, so ist dies äquivalent mit einer unbegrenzten Vergrößerung seiner Oberfläche. Unter der Voraussetzung, daß durch die Grenzfläche keine Elektrizitätsmengen treten können (welche Voraussetzung in diesem Fall als erfüllt angesehen werden kann), folgt daraus, daß durch die entsprechende Vertheilung der ursprünglich vorhandenen Elektrizitätsmenge die Potentialdifferenz zwischen dem Quecksilber und dem Elektrolyten immerfort abnehmen, und schließlich gegen null konvergiren muß.“ Ostwald citirt alsdann eine Bemerkung von Helmholtz: „Daraus schließe ich, daß, wenn eine schnell abtropfende und übrigens isolirte Quecksilbermasse durch die tropfende Spitze mit einem Elektrolyten in Berührung ist, das Quecksilber und der Elektrolyt kein verschiedenes Potential haben können. Denn hätten sie es — wäre z. B. das Quecksilber positiv — so würde jeder fallende Tropfen eine Doppelschicht an seiner Oberfläche bilden, welche die $+E$ aus dem Quecksilber wegnähme und dessen positives Potential kleiner machte, bis es dem der Flüssigkeit gleichkäme.“ In der That beobachtete Helmholtz, daß, wenn ein Quecksilbertropfen, welcher sich in einem Elektrolyten befand, und dessen Oberflächenspannung aus der Krümmung der Oberfläche mittelst des Ophthalmometers ermittelt werden konnte, mit der Quecksilbermasse einer Tropfelektrode leitend verbunden war, derselbe ein Maximum der Oberflächenspannung zeigte. Ostwald versuchte in sinnreicher Weise, die Helmholtz'sche Theorie

---

[1]) Chem. Energ. II., s. pag. 933.

zur Messung von Potentialunterschieden zwischen Metallen und Flüssigkeiten zu benutzen. Zu dem Zwecke wäre es nämlich nur nöthig, den Maximalwerth der Oberflächenspannung des Quecksilbers in dem Elektrolyt zu ermitteln. Die E. M. K., durch deren Einschaltung dies Maximum erreicht wird, stellt alsdann mit umgekehrtem Zeichen die gesuchte Potentialdifferenz, Quecksilber-Elektrolyt dar.

Leider ist das allgemeine Zeugniß, in Bezug auf die Zuverlässigkeit der Tropfelektrode als Meßinstrument, ein höchst ungünstiges, sodaß starke Zweifel in der Zulässigkeit der Hypothese ausgedrückt worden sind. Eine befriedigende Erklärung der hierher gehörigen Erscheinungen ist bis jetzt noch nicht gegeben worden. Die Erscheinungen der Tropfelektrode beruhen darauf, daß der Quecksilberdampf an der Oberfläche des tropfenden Quecksilbers geringeren Druck besitzt als über der ruhenden Masse. Entströmt nämlich Quecksilber unter hohem Druck einer engen Oeffnung, so werden der elektrolytischen Flüssigkeit beständig frische Flächen dargeboten, und diese Flächen müssen nothwendigerweise, weil das Quecksilber Zeit zum Verdampfen braucht, von einer äußerst dünnen Atmosphäre Quecksilberdampfes umgeben sein. Stellt man aber eine Quecksilberfläche, an deren unmittelbarer Oberfläche der Gegendruck des Quecksilberdampfes äußerst gering ist, in einem Elektrolyten einer anderen Quecksilberfläche gegenüber, welche von gesättigtem Quecksilberdampf umgeben ist, — und es ist zu beachten, daß es nur auf denjenigen Druck ankommt, welcher dicht an der Metalloberfläche besteht — so muß gemäß unseren früheren Darlegungen nothwendig ein Strom entstehn, welcher innerhalb der Flüssigkeit von der Stelle des niederen zu der Stelle des höheren Drucks geht. Sind andere Kraftwirkungen ausgeschlossen, so ist die E. M. K. pro-

portional dem Logarithmus der an den Flächen bestehenden Drucke. Aus Versuchen von Quinke[1]) geht hervor, daß die Potentialdifferenz zwischen ruhendem und tropfendem Quecksilber mit der Schnelligkeit des Fließens zunimmt, was unsere Ansicht zu bestätigen scheint.

[1]) Quinke, Pogg. Ann. 153, pg. 161, 1874.

Fünfzehntes Kapitel.

Einfluss von Diffusionskräften.

Eine Untersuchung von elektromotorischen Kräften, bei welchen die Diffusion in Rechnung zu ziehen ist, wurde vom Standpunkt der Dissociationstheorie zuerst von Nernst[1]) unternommen. Nernst wendet das Fick'sche Diffusionsgesetz direkt auf Elektrolyte an. — Sind zwei verschieden konzentrirte Lösungen eines binären Elektrolyten durch eine Membran getrennt, welche den Ionen freien Durchgang gestattet, so werden sich Diffusionskräfte bethätigen, welche einen Ausgleich des Konzentrationsunterschiedes anstreben. Kation und Anion werden je nach ihrer Diffusionsgeschwindigkeit verschieden schnell aus der konzentrirteren Lösung in die verdünntere übertreten. Bezeichnet man mit K_a die Kraft, welche einem Grammmolekül des Anions die Geschwindigkeit 1 ertheilt, und mit K_k diejenige Kraft, welche dem Kation dieselbe Geschwindigkeit ertheilt, so ergiebt eine Anwendung des Fick'schen Gesetzes

$$S_a = -\frac{q z p_0}{K_a} \frac{dc}{dx}$$

und

$$S_k = -\frac{q z p_0}{K_k} \frac{dc}{dx},$$

wo S_a die in der Zeit z durch den Querschnitt q eine Strecke dx fortgeführte Menge des Anions ist, wenn die

[1]) Nernst, Zeitschr. für phys. Chemie 2 613, 4 129, 1889.

Konzentration desselben sich auf der Strecke dx um dc geändert hat; p_0 ist gleich RT.

Nernst überlegt nun folgendermaßen. Da S_a und S_k wegen der verschiedenen Wanderungsgeschwindigkeit der beiden Ionen nicht gleich sind, so würde bei der Diffusion eine Trennung von Kation und Anion eintreten. Dieser Trennung widersetzen sich aber elektrostatische Kräfte, so daß in Wirklichkeit keine Trennung auftreten kann. Die Geschwindigkeit des langsameren Iones wird durch die elektrostatischen Kräfte vergrößert, diejenige des schnelleren Iones verringert. Bezeichnen wir das Potential der Ionenladungen auf den Punkt x mit E, so wirken auf die Ionen die Kräfte $\pm \frac{dE}{dx}$. Diese Kräfte addiren sich zu den gewöhnlichen Diffusionskräften. Damit keine Trennung eintrete, ist die Bedingung zu erfüllen, daß die auf die Ionen wirkenden Kräfte sich wie die durch die Einheit der Kraft erzeugten Geschwindigkeiten verhalten. Nach Kohlrausch ist nun:

$$K_a = \frac{0{,}8917 \times 10^4}{u}$$

und

$$K_k = \frac{0{,}8917 \times 10^4}{v}$$

daher muß sein:

$$u : \left(\frac{1}{c}\frac{dp}{dx} + \frac{dE}{dx}\right) = v : \left(\frac{1}{c}\frac{dp}{dx} - \frac{dE}{dx}\right)$$

oder

$$\frac{dE}{dx} = \frac{1}{c}\frac{u-v}{u+v}\frac{dp}{dx}$$

$$= \frac{p_0}{p}\frac{u-v}{u+v}\frac{dp}{dx}.$$

Integrirt man noch x und setzt die Drucke p_1 und p_2 ein, so ergiebt sich für die Potentialdifferenz der Flüssigkeitskette in praktischem Maße:

$$E = \frac{RT}{23040} \frac{u-v}{u+v} \log_e \frac{p_1}{p_2}.$$

Diese Ableitung ist ganz im Einklang mit den Hypothesen der Dissociationstheorie und daher ist nichts gegen die Nernst'schen Gleichungen einzuwenden, was nicht die allgemeine moderne Theorie der Elektrolyse beträfe.

Von rein thermodynamischem Standpunkte wäre folgende Darlegung eine angemessene. Befinden sich zwei verschieden konzentrirte Lösungen desselben Elektrolyten durch eine Membran getrennt, etwa zwei Salzsäurelösungen, so wird das freie Chlor das Bestreben haben, von dem in der konzentrirten Lösung eingenommenen Druck auf den geringeren in der verdünnteren Lösung überzugehn; ebenso die HCl Moleküle, die Wasserstoffmoleküle und die mit dem Wasser vereinigten Moleküle. Die Quantitäten der nach der verdünnteren Lösung diffundirenden Moleküle hängen von den individuellen Diffusionsgeschwindigkeiten ab. Geht Wasserstoff unter Arbeitsleistung von höherem auf geringeren Druck über, so würde das in einem elektrochemischen System einen Strom erzeugen, welcher in der Richtung der Druckabnahme fließt; beim Chlor ist die Richtung der Kraft umgekehrt. Gingen in gleichen Zeiten gleiche Mengen von Chlor und Wasserstoff über, so würden sich die Kräfte, weil sie gleich und entgegengesetzt sind, aufheben. Nun diffundirt aber der Wasserstoff unter beständigem Wechselumsatz mit sämmtlichen anwesenden Molekülen schneller als das Chlor; es wird die vom Wasserstoff herrührende Kraftrichtung überwiegen. Gehn mit der

Einheit der Stromstärke $\frac{u}{u+v}$ Aequivalente Wasserstoff und $\frac{v}{u+v}$ Aequivalente Chlor, so ist die vom Wasserstoff an und für sich herrührende E. M. K.:

$$\frac{u}{u+v}\frac{RT}{23040 \times 2}\log_e\frac{p_1}{p_2}$$

die vom Chlor herrührende Kraft, welche der ersteren entgegengesetzt ist:

$$-\frac{v}{u+v}\frac{RT}{23040 \times 2}\log\frac{p_1}{p_2}$$

Also die ganze Kraft:

$$E=\frac{u-v}{u+v}\frac{RT}{23040 \times 2}\log_e\frac{p_1}{p_2} \tag{103}$$

Durch die Assoziation der HCl Moleküle mit H_2O wird diese Kraft vergrößert, sodaß gesetzt werden kann:

$$E=\frac{u-v}{u+v}\frac{RTK}{23040 \times 2}\log\frac{p_1}{p_2} \tag{104}$$

wo K bei mittelstarken Verdünnungen den Werth 1,7 — 1,8 annehmen wird. Daß die Erscheinungen, aus welchen Hittorf die relativen Wanderungsgeschwindigkeiten berechnet hat, nämlich die bei der Elektrolyse auftretenden Konzentrationsänderungen an den beiden Elektroden auf naturgemäßere Weise durch eine Verschiedenheit der Reaktionsgeschwindigkeiten der auszuscheidenden Substanzen erklärt werden können, ergiebt sich aus der Betrachtung folgenden Vorganges.[1]) Ein langes an beiden Enden durch Membranen geschlossenes Rohr sei mit Chlorwasserstoffgas angefüllt. Die eine der beiden Membrane sei nur für Chlorgas, die andere nur für Wasser-

[1]) Siehe A. H. Bucherer Elektroch. Vorgänge, Elektrochem. Zeitschr. Jan. 1896.

stoffgas durchlässig. In dem Salzsäuregas befinden sich — weil eben jedes Gas auch bei gewöhnlicher Temperatur dissociirt ist — Moleküle von *H Cl* und solche von Chlor und von Wasserstoff. Besitzen wir nun einen Mechanismus, mittels dessen wir in gleichen Zeiteinheiten gleiche Mengen von Chlorgas und von Wasserstoffgas durch die Membranen austreten lassen können, so wird zu dieser Trennung ein gewisser Arbeitsaufwand erforderlich sein, wie wir bereits bei der Ableitung des Massenwirkungsgesetzes gezeigt haben. Dadurch, daß an dem einen Ende Wasserstoff entfernt wird, muß sich da ein Ueberschuß von Chlor ansammeln, wodurch der chemische Gleichgewichtszustand gestört wird. Eine nothwendige Folge wird sein, daß das Chlor auf die umgebenden Moleküle reagirt und durch diese Reaktion wird das Chlor unter beständigem Wechselumsatz nach dem anderen Ende des Rohres hinwandern. Ganz analog wird sich der Wasserstoff verhalten, welcher dadurch, daß das Chlor am anderen Ende ausgeschieden wird, sich ansammeln würde, wenn er nicht durch das Wirken der chemischen Kräfte beständig nach dem anderen Ende hin getrieben würde. Das Resultat wird darin bestehn, daß ein Wandern der Gase unter beständigem Wechselumsatz nach denjenigen Richtungen hin erfolgt, wo die Gase ausgeschieden werden. Offenbar wird dies Wandern um so schneller erfolgen, je schneller die Gase reagiren können. Reagirt Wasserstoff schneller mit den umgebenden *H Cl* Molekülen, so wird sich an dem Ende, wo er ausgeschieden wird, eine größere Konzentration und ein höherer Druck herausstellen, als am anderen Ende. In der Mitte des Rohres wird die Konzentration sich wenig ändern. Nehmen wir nun an, daß elektrische Kräfte die Ausscheidung der Gase hervorrufen, so haben wir eine vollständige Analogie mit elektrochemischen Vorgängen.

Sechszehntes Kapitel.

Ueber Thermoelektrizität.

Die wichtige Rolle, welche, wie wir gesehen haben, die Dampfspannung der Metalle bei der Erzeugung elektrochemischer Kräfte spielt, legt die Vermuthung nahe, daß auch die thermoelektrischen Kräfte Funktionen der Dampfspannung sind. Die Möglichkeit der Berechnung elektrochemischer Kräfte beruhte einmal darauf, daß sich immer ein umkehrbarer Weg ausfindig machen ließ, auf dem das betrachtete System aus dem Anfangszustand in den Endzustand übergeführt werden konnte und dann auch auf der Gültigkeit des Faraday'schen Gesetzes. Wir brauchten nämlich nur die bei der Ueberführung aus dem Anfangszustand in den Endzustand des Systems erzielbare Arbeit auf ein elektrochemisches Aequivalent zu beziehen und diese Arbeit in elektrischem Maße auszudrücken, um den numerischen Werth der maximalen E. M. K. zu erhalten. Wenn wir daher an eine thermodynamische Untersuchung der thermoelektrischen Erscheinungen treten, so drängen sich zunächst die Fragen auf: welches ist der Anfangszustand und welches der Endzustand des Systems; wie läßt sich das System auf eine berechenbare Weise aus dem Anfangszustand in den Endzustand überführen; gilt ein dem Faraday'schen analoges Gesetz für die Umwandlung der Wärmeenergie in elektrische? Erwägen wir, daß bei thermoelektrischen Vorgängen Wärme auf ein tieferes Niveau sinkt, während die elektrische Energie

erzeugt wird, so werden wir nicht zögern, das heiße Metall als das im Anfangszustande befindliche Metall zu bezeichnen und demgemäß das kalte Metall als das im Endzustand befindliche. Die weitere Frage, welche Arbeit bei einer umkehrbaren Ueberführung des heißen Metalles in kaltes zu erzielen ist, läßt sich beantworten, wenn wir die Zustandsänderung der gasförmigen Phase untersuchen, welche ja gemäß thermodynamischen Principien der festen Phase vollkommen gleichwerthig ist, weil sie mit ihr im Gleichgewicht ist. Das Gesetz der Zwischenmetalle gestattet eine bedeutende Vereinfachung der Ueberlegungen, denn eine unmittelbare Konsequenz dieses Gesetzes ist, daß die aus einem Thermoelement gewonnene Energie sich in zwei von einander unabhängige Theile zerlegen läßt, welche sich einzeln auf die beiden das Element bildende Metalle beziehn. Es ist daher statthaft, unsere Untersuchung zunächst auf ein einzelnes Metall zu beschränken. Eine fernere Vereinfachung ergiebt sich aus der Thatsache, daß die Art der Temperaturvertheilung zwischen heißer und kalter Löthstelle die thermoelektrische Kraft nicht beeinflußt. Die Summirung der zwischen heißer und kalter Löthstelle räumlich vertheilten Arbeitselemente kann daher einer Summirung von zeitlich auf einander folgenden Arbeitselementen gleichgesetzt werden, indem wir eine gewisse Quantität von Metalldampf zeitlich alle Zwischenzustände durchlaufen lassen, welche räumlich auf einander folgen. Diese Zwischenzustände des Dampfes sind dadurch charakterisirt, daß der Dampf kontinuirlich mit dem festen Metalle im Gleichgewicht bleibt. Es reduzirt sich daher die nächstliegende Aufgabe darauf, die Arbeit ausfindig zu machen, welche eine bestimmte Quantität eines Dampfes dann leistet, wenn derselbe sich von dem Sättigungsdrucke bei der Temperatur T_1 der

heißen Löthstelle unter beständiger Sättigung und ohne sich dabei zu kondensiren, auf den bei T_0 Grad der kalten Löthstelle ihm zukommenden Sättigungsdruck ausdehnt.

Für eine elementare Ausdehnungsarbeit können wir setzen:

$$dW = P\,dv,$$

wo P den Druck des gesättigten Metalldampfes bedeutet. Der Sättigungsdruck ist eine Temperaturfunktion, indem wir einstweilen die Wirkung anderer Kräfte ausschließen. Wir dürfen daher setzen:

$$P = f(T) \tag{105}$$

Dann ist bei Annahme der Gültigkeit der Gasgesetze, indem wir die Arbeit auf ein Gramm-Molekül beziehn:

$$dW = R\,dT - RT\,d\log_e P, \tag{106}$$

daher die Arbeit, welche von dem Gramm-Molekül bei seiner Ausdehnung zwischen den Temperaturen T_0 und T_1 geleistet wird:

$$W = R\int_{T_1}^{T_0}\left(1 - T\frac{d\log P}{dT}\right)dT \tag{107}$$

oder mit Rücksicht auf Gleichung (105)

$$W = R\int_{T_1}^{T_0}\left(1 - T\frac{d\log f(T)}{dT}\right)dT. \tag{108}$$

Zu einer Berechnung des von dem einen von zwei ein Thermoelement bildenden Metallen herrührenden Theiles der E. M. K. reicht Gleichung (108) nicht hin. Es fehlt eine Beziehung zwischen Substanzmengen und Elektrizitätsmengen.

Die Thatsache, daß die elektromotorischen Kräfte eines Thermopaares von den Dimensionen des Elementes unabhängig sind, scheint mir mit Nothwendigkeit zur Annahme zu führen, daß ein dem Faraday'schen Gesetze ana-

loges Gesetz für die Umwandlung von Wärmeenergie in elektrische gilt. Dies ist noch einleuchtender, wenn man die Beziehung des Faraday'schen Gesetzes zum Gesetz der Erhaltung der Energie hervortreten läßt. Nämlich: Die aus einer chemischen Reaktion erzielbare Arbeit ist proportional der Quantität der reagirenden Substanzen; (Forderung der Thermodynamik) die E. M. K. eines Elementes, welches chemische in elektrische Energie umwandelt, ist von den Dimensionen des Apparates, d. h. von den durchgegangenen Elektrizitätsmengen unabhängig (Erfahrungsthatsache). Daher: Die in der Zeiteinheit durchgehenden Elektrizitätsmengen sind proportional den in der Zeiteinheit in Reaktion tretenden Substanzen. Mutatis mutandis muß daher eine analoge Gesetzmäßigkeit für die thermoelektrischen Erscheinungen abzuleiten sein. Wir dürfen also annehmen, daß die Größe der thermoelektrischen Ströme von der Anzahl der thermoelektrischen Aequivalente abhängt, welche an der Umwandlung theilnehmen. Mit anderen Worten, der numerische Werth der E. M. K. ist bestimmt, wenn man die Ausdehnungsarbeit auf ein elektrothermisches Aequivalent bezieht und sie dann in Voltcoulombs ausdrückt. Sind daher n solcher Aequivalente in einem Gramm-Molekül — besser Grammatom bei Metallen — enthalten, so ist die E. M. K. gemäß Gleichung (108)

$$(109) \qquad E = \frac{4 \cdot 2}{n} R \int_{T_1}^{T_0} \left(1 - T \frac{d \log f(T)}{dT}\right) dT.$$

Dieser Werth von E bezieht sich nur auf den Theil der Kraft des Thermoelementes, welcher von dem einen der beiden Metalle herrührt. Das andere Metall wird einen analogen Ausdruck liefern, so daß die gesammte Kraft den Werth annimmt:

$$(110) \qquad \pi = \frac{4{,}2}{n} R \int_{T_1}^{T_0} \left(1 - T \frac{d \log f(T)}{dT}\right) dT - \frac{4{,}2\, R}{n_1} \int_{T_1}^{T_0} \left(1 - T \frac{d \log f^1(T)}{dT}\right) dT.$$

Offenbar kann E in Gleichung (109) sowohl einen positiven als einen negativen Werth annehmen. Wir wissen, daß in einem galvanischen Element, z. B. in einer Konzentrationskette, der Strom innerhalb der Kette diejenige Richtung nimmt, in welcher die Dampfspannung von der Elektrode aus abnimmt. Es ist dies eine Erfahrungsthatsache. Durch thermodynamische Ueberlegungen kann man nicht zur Feststellung der Richtung einer elektrischen Kraft gelangen. Wenn wir es unternehmen, aus der Richtung elektrochemischer Kräfte in ihrer Beziehung zur Richtung der Abnahme der Dampfspannung auf die Richtung elektrothermischer Kräfte zu schließen, so kann eine solche Schlußfolgerung nur den Werth einer Vermuthung beanspruchen. Uebrigens stellt sich einem solchen Versuch einer Richtungsangabe von vornherein eine scheinbare Schwierigkeit entgegen. Wir rechnen nämlich die Abnahme der Dampfspannung von der Elektrode aus in Richtung des flüssigen Elektrolyten, nicht in Richtung des äußeren Schließungskreises. Denken wir uns nun eine Konzentrationskette:

$$Zn \mid n\, Zn\, Cl_2 \mid m\, Zn\, Cl_2 \mid Zn$$

wo n größer als m, so können wir uns den von Elektrode zu Elektrode gehenden Zinkdraht durch ein mit gesättigtem Zinkdampf gefülltes Glasrohr ersetzt denken, indem wir einstweilen den dadurch bedingten Verlust der metallischen Leitfähigkeit außer Acht lassen. Dann wäre aber kein Grund vorhanden, irgend welche Richtung anzunehmen, in der sich der gesättigte Dampf ausdehnt; denn in Folge

des Superpositionsprincips wäre die algebraische Summe sämmtlicher Ausdehnungsarbeiten gleich null. Um dieser Schwierigkeit zu entgehen, können wir zweierlei Wege einschlagen. Erstlich können wir die Annahme machen, daß die Stromrichtung von derjenigen Richtung abhängt, in welcher innerhalb der Kette das metallische Zink in den Verbindungszustand zu treten strebt. Bei der erwähnten Konzentrationskette wird dieses Streben an der in der verdünnten Lösung befindlichen Elektrode überwiegen. Es kann aber auch die Annahme gemacht werden, daß der Antrieb zur Elektrizitätsbewegung vom nicht metallischen Elemente, nämlich vom Chlor ausgeht. Für dieses ist eine eindeutige Richtung des Druckausgleichs vorhanden.

Welcher Ansicht man sich auch anschließen mag, die Elektrizität fließt innerhalb der Kette in der Richtung, in welcher die Dampfspannung abnimmt. Wäre also die Analogie zwischen thermoelektrischen Kräften und elektrochemischen maßgebend, so würden wir vermuthen, daß bei einem positiven Werthe von E in Gleichung (109) die elektromotorische Kraft von der heißen zur kalten Löthstelle gerichtet sein müßte; bei negativen Vorzeichen von E entgegengesetzt. Ist E gleich null bei kleiner Temperaturdifferenz, so wäre das spezifische Volum der absoluten Temperatur für dieses Temperaturintervall proportional. Eine experimentelle Prüfung der Gleichung (110) bietet insofern Schwierigkeiten, als weder der Werth der elektrothermischen Aequivalente der Metalle bekannt ist, noch auch die Dampfspannung als Temperaturfunktion. Dennoch ist eine Prüfung der Gleichung (110) möglich. Es läßt sich nämlich zeigen (siehe Wied. Ann. vol. 59 p. 735), daß die Thermokraft eines Thermoelementes gebildet aus magnetisirtem Eisen und nicht magnetisirtem Eisen eine

Temperaturfunktion der Susceptibilität des Eisens ist und außerdem von einer Anzahl von Konstanten abhängt.

Die Dampfspannung des magnetisirten Eisens ist, wie wir gezeigt haben, kleiner, als die des nicht magnetisirten Eisens, indem gemäß Gleichung (101)

$$E = \frac{H^2 \lambda K}{2 \delta 10^7} = \frac{RT}{23040 \times 2} \log_e \frac{p_n}{p_m}.$$

Aus dieser Gleichung folgt — nämlich, weil K sich mit der Temperatur ändert —, daß sich die Dampfspannung des magnetisirten Eisens in anderer Weise ändert, als die Dampfspannung des nicht magnetisirten Eisens. Bezeichnen wir daher das elektrothermische Aequivalent des Eisens mit n, so ist gemäß Gleichung (110) die thermoelektrische Kraft eines aus magnetisirtem und nicht magnetisirtem Eisen gebildeten Thermopaares:

$$(111) \qquad \pi = \frac{4{,}2}{n} R \int_{T_1}^{T_0} \left(1 - T \frac{d \log_e p_m}{dT}\right) dT - \frac{4{,}2}{n} R \int_{T_1}^{T_0} \left(1 - T \frac{d \log_e p_n}{dT}\right) dT$$

Da p_m eine Funktion von T_1, K und p_n ist, so ist zu setzen:

$$(112) \qquad d \log_e p_m = \frac{\delta \log_e p_m}{\delta T} dT + \frac{\delta \log_e p_m}{\delta K} \frac{dK}{dT} dT + \frac{\delta \log_e p_m}{\delta p_n} \frac{d p_n}{dT} dT.$$

Nach Gleichung (101) ist:

$$\delta T \log \frac{p_n}{p_m} = T \delta \log p_m.$$

Setzen wir nun zur Vereinfachung in Gleichung (101)

$$(113) \qquad \frac{23040 \times 2 \times \lambda}{2 \delta 10^7 R} = a$$

so muß sein:

$$\frac{\delta \log_e p_m}{\delta T} = \frac{a H^2 K}{T^2}. \tag{114}$$

Ferner folgt aus Gleichung (101)

$$\frac{\delta \log p_m}{\delta K} = -\frac{a H^2}{T} \tag{115}$$

und

$$\frac{d K}{d T} = \frac{d \varphi (T)}{d T}$$

wo φ (T) die Temperaturfunktion der magnetischen Susceptibilität bedeutet.

Endlich ist:

$$\frac{\delta \log_e p_m}{\delta p_n} = \frac{1}{p_n} \tag{116}$$

und:

$$\frac{d p_n}{d T} = \frac{d f(T)}{d T} \tag{117}$$

wo f (T) die Dampfspannung des Eisens als Temperaturfunktion bedeutet. Setzen wir diese Werthe ein in die Gleichung (111), so erhalten wir:

$$\pi = \frac{R a H^2 4{,}2}{n} \int_{T_1}^{T_0} \left(\frac{\varphi (T)}{T} - \frac{d \varphi (T)}{d T} \right) d\, T. \tag{118}$$

Ist der Werth von E positiv, so geht der Strom der heißen Löthstelle vom nicht magnetisirten Eisen zum magnetisirten Eisen, d. h. die Richtung des Stromes hängt ab von der Art und Weise, wie sich die Susceptibilität mit der Temperatur ändert. Da die Susceptibilität des Eisens bei hohen Werthen von H mit der Temperatur stark abnimmt, — besonders bei höheren Temperaturen — so ist anzunehmen, daß π für Eisen einen positiven Werth haben wird. In der That wurde bereits im Jahre 1856 von Thomson beobachtet, daß der Strom an der heißen Löthstelle vom nicht magnetisirten zum magnetisirten

Eisen gehe. Beim Nickel geht der Strom bei nicht zu hohen Werthen von H in der entgegengesetzten Richtung vorausgesetzt, daß das Integral des Subtrahenden in (118) das Vorzeichen von π nicht bestimmt. Dies ist auch bei der Angabe der Stromrichtung für das Thermoelement gebildet aus magnetisirtem und nicht magnetisirtem Eisen zu berücksichtigen. — Aehnliche Betrachtungen lassen sich auf das Wismuth anwenden. Zunächst läßt sich zeigen, daß Wismuth, welches sich im Magnetfelde befindet, eine höhere Dampfspannung besitzt als Wismuth außerhalb des Feldes. Hieraus folgt, daß ein Thermoelement gebildet aus Wismuth, welches sich im Magnetfelde befindet und aus Wismuth außerhalb des Magnetfeldes, eine thermoelektrische Kraft aufweisen muß, die nach Richtung und Größe von der Aenderung des diamagnetischen Koëffizienten mit der Temperatur abhängt. Bekanntlich haben Nernst und Ettingshausen derartige Kräfte beim Wismuth beobachtet und die Erscheinung mit dem Namen Longitudinaleffekt belegt. Es gelten für diese Kräfte dieselben Betrachtungen, die wir beim Eisen angestellt haben.

Für den diamagnetischen Koëffizienten können wir wiederum $K = \varphi\ (T)$ setzen; a nimmt den Werth an:

$$a = \frac{23040 \times 3 \times \lambda}{2\,\delta\, 10^7\, R}.$$

Also ist die E. M. K. eines solchen Thermoelementes genau wie bei (118)

$$\pi = \frac{R a H^2 4{,}2}{n} \int_{T_0}^{T_1} \left(\frac{\varphi\,(T)\, dT}{T} - \frac{d\,\varphi\,(T)\, dT}{dT} \right)$$

Uebrigens werden Messungen wegen Kleinheit der Kräfte erschwert, abgesehn von der Störung durch sekundäre Erscheinungen von der Natur des Halleffects.

— Es ist vielleicht nicht überflüssig, die Anwendung von Gleichung (109) auf das Quecksilber zu untersuchen, d. h. denjenigen Theil der E. M. K. zu berechnen, welcher bei einem aus Quecksilber und einem anderen Metalle gebildeten Thermoelement vom Quecksilber herrührt. Gemäß Gleichung (109) muß dieser Theil sein:

$$d\pi = \frac{4 \cdot 2}{n} R (T d \log_e p - \Lambda). \; dT$$

In dieser Gleichung sind p und n unbekannt. Es bestehen Messungen von Regnault, Hertz und Anderen von Dampfspannungen des Quecksilbers. Die von Regnault mittelst der dynamischen Methode erhaltenen Resultate lassen sich durch folgende Formel ausdrücken:

$$\log p = a + b\,a^{t} + c\,\beta^{t_1}.$$

Hertz unternahm Messungen, welche für tiefe Temperaturen bedeutend kleinere Werthe als die Regnaultschen ergaben. Die von ihm erhaltenen Werthe lassen sich durch folgende Gleichung formuliren:

$$\log p = a + b\,a^{t-160}.$$

Durch diese Gleichung drückten Ramsay und Young die Resultate ihrer Messungen aus. Die Messungen der letzteren deuten auf eine weniger starke Zunahme der Dampfspannung hin, als diejenigen von Hertz.

So ergiebt sich aus ihren Messungen:

t	p (in mm Hg) während	Hertz:
40	0,008	0,0063
50	0,015	0,013
60	0,029	0,026
70	0,052	0,050
80	0,092	0,093

Diese Resultate lassen sich auch in die Form fassen:

$$\log p = \alpha + \beta T - \gamma T^2.$$

Wo T die absolute Temperatur bedeutet, da γ sehr klein ist, so kann auch annähernd gesetzt werden:

$$\log_e p = \alpha + \beta T.$$

Wo T die absolute Temperatur und b eine Konstante

$$d \log_e p = 0{,}0064\, d\, T.$$

Also

$$\frac{d\pi}{dT} = \frac{4 \cdot 2}{n} R (0\ 0064\ T - 2).$$

Diese Gleichung ist von der Form:

$$(121) \qquad \frac{d\pi}{dT} = c\, T + c_1$$

wo c und c_1 Konstanten sind.

Dies ist aber die Gleichung, welche empirisch aus einer großen Anzahl von Messungen thermoelektrischer Kräfte sich ergeben hat. Sie ist bekanntlich die Grundlage des Tait'schen Diagramms. Allerdings ist die Tait'sche Gleichung (121) zuerst auf die gesammte Kraft eines Thermoelementes angewandt worden; aber da diese Kraft in zwei von einander unabhängige Theile zerlegt werden kann, so müssen auch die einzelnen unabhängigen Theile der Kraft dieselbe Form haben Offenbar ist c nur annähernd eine Konstante und daher kann denn auch in Wirklichkeit die Beziehung zwischen $\frac{d\pi}{dT}$ und T nicht durch die Gleichung einer geraden Linie ausgedrückt werden.

Was den Werth von n anbelangt, so drängt sich zunächst die Vermuthung auf, daß es dieselbe Zahl sein möchte, welche bei den elektrochemischen Mercuroreaktionen des Quecksilbers in Frage kommt. Von vorne-

herein ist aber ein solcher Zusammenhang nicht als nothwendig dahin zu stellen. Jedenfalls ist die Annahme von zwei verschiedenen Werthen von n ausgeschlossen.

Daß übrigens die Größe der mit einem Thermoelemente erzeugten Ströme der Anzahl der an der Umwandlung von Wärmeenergie in elektrische theilnehmenden Atome proportional sind, wird durch die Form der Gleichung (119) im Verein mit Gleichung (120) erwiesen. Denn wäre n eine veränderliche Größe, so könnte Gleichung (119) niemals die Form (121) annehmen und diese Gleichung (121) wird bestätigt durch Messungen einer Anzahl von Thermoelementen, welche aus Quecksilber mit anderen Metallen zusammengesetzt sind. Daß bei höheren Temperaturen diese Gleichung eine andere Form annimmt, erklärt sich daraus, daß über 80° die Dampfspannung des Quecksilbers sich in anderer Weise mit der Temperatur ändert, wie dies aus der Regnault'schen Tabelle ersichtlich ist. Die empirischen Formeln für Thermokräfte weisen darauf hin, daß die Dampfdruckkurven der Metalle sämmtlich annähernd die Form haben:

$$p = \varepsilon^{KT + K_1}. \tag{122}$$

Druckfehlerverzeichniss.

Seite 7, 3. Zeile von unten lies: Volum anstatt Temperatur.

Seite 19, Gleichung (15) lies: $dQ = dU + dW$.

Seite 56, letzte Zeile: $2H_2 + O_2 = 2H_2O$.

Seite 70, letzte Zeile: Das erste Minuszeichen fällt fort.

Seite 114 Gleichung (99) ersetze das erste Gleichheitszeichen durch ein Minuszeichen.

Seite 114, 12. Zeile hat der Nenner von W^1 den Faktor 2.

Seite 142 setze in der obersten Gleichung nach dem Minuszeichen dT anstatt 1.



